# ACADÉMIE DES SCIENCES.

# SÉANCE DU LUNDI 31 JUILLET 1911.

PRÉSIDENCE DE M. LE GÉNÉRAL BASSOT.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président souhaite la bienvenue au Prince Galitzine et au Père Berloty, qui reviennent du Congrès de l'Association sismologique internationale, à Manchester.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — Les Tables de la Lune, fondées sur la théorie de Delaunay. Note de M. R. Radau.

Au moment de sa mort si imprévue, en 1872, Delaunay n'avait encore publié que les deux premiers Volumes de sa Théorie du mouvement de la Lune, qui ont paru en 1860 et 1867. Ces deux Volumes, à la vérité, renferment ce qui constitue le fond de la Théorie, à savoir le calcul complet des perturbations solaires; mais le troisième Volume, qui devait contenir la solution d'une foule de questions accessoires, et en particulier les perturbations planétaires, n'était pas même ébauché. Cependant, ainsi que le constate un Rapport de M. V. Puiseux du 26 novembre 1873, Delaunay avait déjà entrepris la formation de nouvelles Tables, sous les auspices et avec l'appui du Bureau des Longitudes; il en avait élaboré le plan, préparé les cadres et commencé les calculs.

Le Bureau, préoccupé de la continuation de l'œuvre interrompue, entama des négociations qui n'aboutirent pas. Ce n'est qu'à partir de 1878 que les calculs relatifs aux Tables de la Lune furent sérieusement repris sous la haute

direction de M. Tisserand, qui en garda le contrôle et la responsabilité jusqu'à sa mort (octobre 1896). Il s'empressa d'ailleurs d'en confier la surveillance effective à M. L. Schulhof, qui n'a cessé, depuis trente ans, d'y consacrer une partie de son temps, participant lui-même aux calculs longs et fatigants qu'entraînait la mise en nombres des formules.

Toutefois les travaux n'avançaient que très lentement, arrêtés souvent par des difficultés et des mécomptes, qu'il suffira d'indiquer brièvement.

Et d'abord, certaines parties du plan primitif de Delaunay paraissaient impraticables: il abusait des Tables à double, voire à triple entrée (il y en avait près de 30 de cette catégorie). Après de longues hésitations, on se décida à éliminer ces dernières presque complètement par une refonte des Tables en cours d'exécution. Il fallait ensuite songer à compléter la théorie, en déterminant, avec une approximation suffisante, les perturbations dues aux planètes, à la figure de la Terre et à d'autres causes. Ces lacunes furent comblées peu à peu, grâce aux efforts combinés de divers savants.

Il fallait enfin, et surtout, être fixé sur un point capital: l'accord éventuel de la théorie avec l'observation. Les Tables de Hansen, qui étaient dans toutes les mains, passaient pour bien représenter les observations de 1750 à 1850; mais l'accord avait été obtenu par l'emploi de certaines corrections empiriques, et elles commençaient déjà à s'écarter sensiblement des observations. Pouvait-on faire mieux? Ce sont les sagaces et patientes investigations de Simon Newcomb qui ont ici déblayé le terrain.

Tout d'abord, en ce qui concerne les perturbations solaires, on s'aperçut, en procédant à des transformations nécessaires, que Delaunay était toujours sensiblement d'accord avec Hansen. Il faut dire ici que, pour suppléer au défaut de convergence des séries qui représentent certains coefficients, Delaunay a pris le parti d'y ajouter des « compléments probables ». Il faut dire encore que les termes d'un ordre très élevé qu'il a été obligé de calculer subsidiairement sont parfois entachés de petites erreurs, qui ont été signalées par M. Andoyer. De là, bien des hésitations très compréhensibles. Malgré tout, les perturbations solaires de Delaunay, ainsi corrigées, peuvent être considérées comme assez exactes au point de vue de l'Astronomie pratique; mais elles ne devaient pas permettre d'améliorer l'accord des Tables avec les observations, si péniblement réalisé par Hansen. Il fallait aussi renoncer à l'accélération de 12" qu'il avait adoptée à tort et qui, d'après Delaunay, ne dépasse pas 6", tandis que les anciennes éclipses, selon Newcomb, demandent au moins 7" ou 8".

On voyait donc s'éloigner l'espoir d'un accord complet entre la théorie

et l'observation, et nous avons dû, pour en finir, nous contenter de ce qui était possible. Il reste, en somme, des écarts inexpliqués, et il a fallu, à l'exemple de Newcomb, recourir à une formule de correction empirique pour représenter convenablement les observations modernes, bien qu'on ait pu encore mettre à profit les belles recherches de M. E.-W. Brown pour perfectionner les Tables qui forment maintenant le Tome VII des Annales du Bureau des Longitudes.

Il y avait, parmi les difficultés déjà mentionnées, la question des frais considérables, exigés par cette publication; elle a été tranchée par une généreuse intervention de l'Académie des Sciences. C'est ainsi que les Tables projetées par Delaunay, il y a quarante ans, ont pu enfin voir le jour.

M. BIGOURDAN offre à l'Académie, de la part de M. Gravereaux, la reproduction d'un dessin de 1737, représentant en plan et élévation la pyramide géodésique de Montmartre, élevée par les soins de l'Académie des Sciences en 1736.

L'original, qui est anonyme, se trouve à la Bibliothèque de la Ville de Paris. Ce dessin, intéressant à plus d'un titre, montre notamment la position occupée relativement à la pyramide, par le pilier de bois élevé par Picard en 1675 : ce pilier servit à plusieurs reprises à l'orientation du réseau de triangles de la méridienne de France, notamment lors de sa mesure à la fin du xym<sup>e</sup> siècle et au commencement du xym<sup>e</sup>.

PHYSIQUE. — Sur un électromètre enregistreur à filament de carbone.

Note de M. P. Villard.

Je me suis proposé de construire, en vue d'expériences sur l'électricité atmosphérique, un électromètre enregistreur de faible volume, assez maniable pour pouvoir être installé dans un ballon sonde, et dont la sensibilité peut être réglée à volonté, l'échelle entière comprenant, suivant les cas, plusieurs centaines de volts, ou seulement quelques volts.

L'instrument, très habilement réalisé par M. Thurneyssen, se présente extérieurement sous l'aspect d'une boîte rectangulaire en laiton, munie des ouvertures nécessaires et fixée sur une planchette à laquelle s'adapte une enveloppe protectrice en bois, analogue à celle des baromètres enregistreurs Richard.

Partie électrique. — L'électromètre proprement dit se compose de deux petits plateaux rectangulaires reliés aux deux pôles d'une pile sèche, et entre lesquels peut osciller librement un filament de lampe à incandescence, en forme d'U, tenu par une pince isolée à l'ambroïde, et qui constitue l'aiguille d'une sorte d'électromètre de Hankel.

Le filament de lampe, que j'ai déjà utilisé dans des électroscopes il y a une dizaine d'années, offre pour ce genre d'emploi des avantages considérables: le carbone qui le constitue est beaucoup plus léger que les métaux, parfaitement élastique et exempt de toute déformation résiduelle ou spontanée; le poids de l'aiguille et son moment d'inertie sont par suite très faibles, et le zéro est absolument stable. D'autre part, la forme en U supprime les déplacements autres que ceux perpendiculaires au plan des deux brins du fil.

Les filaments qui conviennent le mieux sont ceux des lampes de 110 volts 5 bougies ou 110 volts 10 bougies. Ces derniers, sensiblement plus longs, donnent une plus grande sensibilité, qu'on augmente d'ailleurs beaucoup en amincissant le filament dans une flamme.

Pour donner les meilleurs résultats, cet amincissement doit être, non pas uniforme, mais progressif, croissant de la base à l'extrémité libre du filament; pour une flexibilité donnée sous l'action des forces électriques, on réduit ainsi notablement le moment d'inertie et l'influence de la pesanteur.

Un fil de carbone ainsi traité peut devenir assez flexible pour déceler le cinquantième de volt et la résistance de l'air suffit à l'amortir complètement; toutefois, il est fragile et ne convient que pour une installation fixe ou l'emploi en Ballon monté. Si l'appareil doit être confié à un cerf-volant ou un ballon sonde, il convient de ne réduire que modérément la section de filament et l'on corrige alors le défaut de sensibilité et d'amortissement au moyen d'une petite bande d'aluminium battu, collée avec une trace de suif près de l'extrémité libre de l'U; l'amortissement est alors suffisant et l'on peut encore déceler le dixième de volt.

Pour faire varier la sensibilité dans les limites indiquées plus haut, on dispose des moyens suivants : amincissement plus ou moins grand du filament et emploi d'une bande d'aluminium plus ou moins large; modification de la distance des plateaux entre lesquels se déplace l'aiguille; enfin, choix d'une pile de charge de voltage convenable.

Dispositif optique de lecture et d'enregistrement. — Les déplacements de l'extrémité libre du filament ne dépassent pas en général 2<sup>mm</sup> à droite ou à gauche du zéro. L'amplification et la projection de ces déplacements sur un verre dépoli ou une surface sensible sont réalisées de la manière suivante :

L'extrémité mobile du filament porte, collé au sommet de la courbure par une trace de cire, un très petit miroir cylindrique constitué par un tube capillaire en verre très mince argenté intérieurement; ce miroir qui a environ 1<sup>mm</sup> de longueur sur  $\frac{1}{10}$  à  $\frac{2}{10}$  de millimètre de diamètre, ne pèse que quelques centièmes de milligramme et est aisément porté par des filaments même fortement amincis. Une lampe de 2 volts, pourvue d'un condenseur et placée derrière une fente de 3<sup>mm</sup> de largeur, éclaire ce miroir et y fait apparaître un trait lumineux extrêmement fin, qu'un objectif de microscope, muni d'une ou deux lentilles divergentes amplificatrices, projette sur un verre douci ou sur la fente d'un cylindre enregistreur disposé dans la boîte de l'appareil. Pour assurer la permanence de la mise au point, l'axe de l'objectif est disposé dans le prolongement de l'axe de symétrie du filament; la longueur de ce filament étant invariable, il en est de même de la distance de son extrémité à la lentille frontale de l'objectif, et le réglage se maintient, même si l'instrument vient à être incliné dans un sens quelconque.

Avec un grossissement de 15, le spot ainsi obtenu est extrêmement fin et sa netteté, qui ne dépend que des qualités optiques du microscope, est assez grande pour supporter un agrandissement ultérieur de 3 à 4 fois.

Diverses dispositions, dans le détail desquelles il est inutile d'entrer, permettent de régler convenablement les positions de la lampe, du filament et du microscope.

Le cylindre enregistreur est enfermé dans une enveloppe impénétrable à la lumière et munie d'une fente de  $\frac{1}{20}$  de millimètre de largeur, qu'un volet démasque automatiquement quand le cylindre est en place. Un déclic permet la mise en route au moment voulu et un butoir automatique arrête le cylindre quand il a effectué un tour complet.

Sensibilité. — Si l'appareil doit être employé à poste fixe, le filament peut être pris suffisamment fin pour que le spot se déplace de 4<sup>mm</sup> à 5<sup>mm</sup> par volt, les plateaux étant à une distance de quelques millimètres et maintenus à une différence de potentiel de 100 à 120 volts.

Dans le cas où l'électromètre doit être employé dans un ballon, il convient de prendre un filament plus solide et l'on n'obtient plus que omm, 5 environ par volt, ce qui permet encore d'apprécier sans peine le dixième de volt.

Pour la mesure de fortes différences de potentiel (potentiel atmosphérique, par exemple), il est facile de réaliser, avec le même instrument, une sensibilité d'un ordre entièrement différent. Il suffit de prendre un filament plus court et d'écarter beaucoup les plateaux. L'étendue de l'échelle peut alors atteindre 1000 ou 2000 volts.

Influence d'une inclinaison de l'instrument sur la position du zéro. — La force antagoniste étant produite par l'élasticité du filament, l'appareil peut fonctionner dans n'importe quelle position. Il est commode de le placer de telle sorte que les deux brins du filament soient horizontaux, le plan qui les contient étant vertical : les déviations se font alors dans un plan horizontal; ce cas est celui de l'instrument simplement posé sur une table. Si l'électromètre doit être placé sur un support mobile tel que la nacelle d'un ballon, et exposé ainsi à de légers changements d'orientation, il convient de le disposer de telle sorte que les déviations se produisent dans un plan vertical. On voit

aisément qu'une inclinaison, même de quelques degrés, ne fait alors varier la position du zéro que d'une quantité tout à fait négligeable.

SPECTROSCOPIE. — Sur le spectre du glucinium et sur ses bandes, dans diverses sources lumineuses. Note de MM. Lecoq de Boisbaudran et A. de Gramony.

L'existence d'un spectre de bandes du glucinium a été signalée par Hartley en 1883, puis par Demarçay en 1885. Une seule des bandes, la bleue, a été mesurée par Hartley et Ramage (1). Bien antérieurement aux auteurs que nous venons de citer, M. Lecoq de Boisbaudran avait fait un dessin de deux bandes, l'une verte, l'autre bleue, obtenues par la décharge de l'étincelle non condensée sur une solution concentrée de chlorure de glucinium; mais ce dessin n'avait jamais été publié. Ayant maintenant formé le projet de faire figurer ce dessin parmi les planches d'un nouvel atlas d'analyse spectrale auquel nous collaborons, nous avons repris l'étude du spectre de bandes du glucinium et des conditions variées où il se manifeste. Nous résumons ici les résultats de cette étude, poursuivie par les procédés spectrographiques, avec des dispositifs déjà décrits par l'un de nous (2), et spécialement avec un spectrographe à prisme en flint de Rutherfurd. L'emploi de la photographie nous a permis de reconnaître une troisième bande qui, notablement plus faible que les deux autres, se trouve dans l'indigo, et peut être observée directement à la vue sans difficulté. Nous donnons ici les longueurs d'ondes à des arêtes, tournées vers le violet, de ces bandes, qui ont été mesurées par coïncidences spectrographiques avec les spectres d'étincelle du fer, de l'antimoine et de l'aluminium, sur plusieurs clichés. Ces mesures sont rapportées au spectre normal de Rowland. Nous donnons, en regard, leurs inverses, ou fréquences d'oscillations N, et les intensités i obtenues sur des plaques Wratten spécialement sensibilisées pour le vert avec de l'orange d'acridine. Malgré cela, la bande verte présente, à l'observation directe, une intensité très notablement plus forte que celle que nous portons ici (max. 10).

<sup>(1)</sup> Trans. Dublin. Roy. Soc., 2º série, t. VII, 1901.

<sup>(2)</sup> Spectres de dissociation (Ann. de Chim. et de Phys., 8° série, t. XVII, août 1909).

### Bande verte B.

λ.	N.	i.	
5056,4	19776,9	5 arê	te principale
5077,5	19694,7	5	30
5096,9	19620,0	4	Million & Million
5114,2	19553,2	3	milita milita di
5130,0	19493,2	1,5	ia Marine Live
5144,0	19440,1	0,5	D

#### Bande bleue a.

4709,0	21235,9	10	arête principale
4733,4	21126,5	9	»
4756,0	21026,1	6	n little
4777,0	20964,4	5	»
4798,2	20841,2	3.1	warman war le
4815,3	20767,1	santal in	man mark the sales
4829,0	20708,2	0,5	'n

# Bande indigo y.

4428,0	22583,6	5 arê	te principale
4452,2	22460,8	5	»
4475,1	22345,3	5	and a second
4497,2	22236,0	1004	() » ()»
4517,4	, 22136,1	3	»
4536,3	22044,4	1,5	, »
4554,0	21958,7	0,5	»

. A l'observation directe du spectre d'étincelle non condensée, M. de Boisbaudran avait obtenu les positions suivantes des bandes verte  $\beta$  et bleue  $\alpha$ .

	Mic.	(Angstr.)
β	131,57	505,2
a	150,78	470,9

Ces bandes sont surtout bien développées et intenses dans les spectres de flammes des chalumeaux, et surtout du chalumeau oxyacétylénique, en introduisant graduellement, dans la flamme bleue de celui-ci, un filtre de papier lavé aux acides, imprégné d'une solution de chlorure de glucinium, ou qui renferme simplement de la glucine précipitée. Suivant l'importance du chalumeau et la grosseur de son ouverture, on peut avoir les trois bandes

bien développées avec des poses variant de 4 à 45 minutes, sur les plaques dont nous avons parlé.

Nous avons observé ces bandes avec les mêmes intensités relatives, dans l'arc électrique, en y introduisant de la glucine ou de l'émeraude béryl; mais, avec ce dernier minéral, les bandes de l'aluminium viennent s'entremêler à celles du glucinium, et persistent plus longtemps que celles-ci, qui disparaissent rapidement, à cause de la plus grande volatilité de la glucine.

Comme nous l'avons dit, l'étincelle non condensée jaillissant sur une solution de chlorure de glucinium donne aussi ces bandes, mais on augmente beaucoup leurs intensités en intercalant dans le secondaire de la bobine une condensation de 2 jarres (0,0054 microfarad) avec des self-inductions croissantes que nous avons portées jusqu'à 0,122 henry. Dans ces conditions, nous avons aussi photographié les trois bandes sur un même cliché, en faisant usage de l'appareil à tubes capillaires de silice décrit ici-par l'un de nous (1), et avec une pose d'une heure. L'étincelle décompose le chlorure avec un dépôt abondant de glucine, qui obstruerait les tubes si la solution était très concentrée. Avec la condensation et la self, on a alors, en plus du spectre de bandes, la raie 4572,9 du glucinium, et dans l'ultraviolet, si l'on opère avec un spectrographe en quartz, le spectre de lignes déjà connu du glucinium. Nous y rappellerons l'importance du doublet 3131,2; 3130,5, constituant les raies ultimes du glucinium et dont l'extrême sensibilité dans les liquides avait été reconnue par M. Hartley. Ce doublet se présente généralement comme confondu en une seule grosse raie, que nous avons aussi reconnue d'une grande sensibilité dans les sels fondus, notamment avec le carbonate de lithium en fusion, étincelle condensée, contenant en suspension une faible quantité de glucine ou d'émeraude béryl.

Aussi bien que dans les liquides, le doublet 3131, dans les sels fondus, n'est pas affaibli en présence d'une forte self-induction; il appartient d'ailleurs aussi au spectre d'arc, et présente bien ainsi tous les caractères des raies ultimes. Il en est de même du doublet à composantes très voisines confondues en une seule raie 3321, mais dont la sensibilité est moindre.

Si l'on photographie sur une même plaque le spectre de bandes du glucinium et celui de l'aluminium, on est frappé de leur extrême similitude, qui se confirme encore par la comparaison des fréquences des bandes homologues. Les intensités relatives sont aussi les mêmes.

<sup>(1)</sup> Appareil destiné à la production des spectres d'étincelle des solutions (Comptes rendus, t. 145, 1907, p. 1171).

La bande Gl 5056, 4 correspond à Al 5079, 5;

- » Gla 4709,0 » Ala 4842,4;
  - » Gly 4428,0 » Aly 4648,1.

La place dont nous disposons ici ne nous permet pas d'insister davantage sur cette comparaison. Remarquons seulement que le doublet ultime Gl3131,2; 31305, correspond à celui de l'aluminium 39617; 3944,2, d'une très grande sensibilité aussi.

Comme impuretés, ou traces de matières étrangères qui accompagnent le glucinium, nous avons reconnu par leurs raies ultimes le fer, l'aluminium, le calcium, le cuivre et le plomb.

BOTANIQUE. — Sur le genre Spermolepis de La Nouvelle-Calédonie et ses rapports avec le genre Schizocalyx. Note de M. ÉDOUARD HECKEL.

Brongniart et Gris créérent, en 1863, un genre Spermolepis pour des Myrtacées néo-calédoniennes formant deux espèces dont la première, Sp. gummifera, est un grand arbre de 25<sup>m</sup> produisant une tannorésine très abondante (1), et l'autre un arbuste, tannifère aussi, mais à un bien moindre degré : le Sp. rubiginosa. Le nom de Spermolepis, emprunté à un caractère reconnu inexact plus tard par les descripteurs (1870), fut maintenu, bien qu'il existât déjà (1825) un genre Spermolepis de Rafinesque parmi les Ombellifères (Apium). Toutefois Brongniart et Gris, ayant constaté, dans leur Spermolepis rubiginosa, l'absence complète dans l'ovaire de graines pourvues d'ovules avortés disposés en squammes autour d'elles et à leur base, séparèrent cette espèce du genre et la rattachèrent au Schizocalyx des Myrtacées de Berg (2). Il existait déjà un Schizocalyx dans les Rubiacées (de Weddel, 1854), un autre dans les Salvadoracées (Dobera) de Hochstedt (1844) et enfin un autre de Scheele (1843) identifié à Origanum de Tournefort. La nouvelle espèce de Brongniart et Gris prit le nom de Schizocaly x rubiginosa et le genre de Myrtacées s'accrut, même pour ce qui touche à la Nouvelle-Calédonie, d'une autre espèce S. neo-caledonica

<sup>(1)</sup> HECKEL, Flore du Prony (Nouvelle-Calédonie) (Annales de la Faculté des Sciences de Marseille, 1892).

<sup>(2)</sup> Berg a lui-même identifié l'unique espèce de son genre Schizocalyx des Myrtacées (Sch. Pohlianus) à son genre Calycorectes des Myrtacées, qui n'existe plus dès lors.

Brongniart et Gris qui, en réalité, se confond avec S. rubiginosa. Il en résulte que le genre Spermolepis de Brongniart et Gris ne renferme qu'une seule espèce; qu'il est créé sur une simple apparence morphologique et que la seule espèce actuelle Sp. gummifera, devrait aussi, la gomme n'entrant que d'une façon négligeable dans la composition de son abondant exsudat sécrété par les nombreux organes de sécrétion que je vais faire connaître, s'appeler tannifera. Le tannin est en effet la partie dominante de cette abondante sécrétion (80 pour 100 acide gallotannique et 20 pour 100 résine). J'ai proposé depuis longtemps cette modification au nom spécifique.

Les écailles entourant le spermoderme examinées anatomiquement sont bien en effet des ovules avortés comme le voyaient Brongniart et Gris et j'ajoute qu'elles sont retenues autour des graines fertiles par une sécrétion résultant du jeu des papilles situées à la base de l'ovule avorté en squamme. Mais l'anatomie de la tige révèle aussi une structure spéciale qui ne se trouve pas dans les Schizocalyx, pas même dans Schizocalyx rubiginosa.

La coupe soit transversale soit longitudinale de la tige ou du rameau adulte de Spermolepis gummifera nous présente un épiderme à cuticule très épaisse, pas de périderme. Une écorce, généralement parenchymateuse avec grosses cellules scléreuses isolées ou par petits groupes, est pourvue de poches sécrétices occupant la région externe. La stèle débute par un péricycle formé de paquets fibreux dissociés. La couche libéroligneuse est normale. La zone périmédullaire renferme des faisceaux criblés comme chez toutes les Myrtacées et de nombreux canaux sécréteurs schizogènes disposés en deux cercles concentriques dont le plus externe est formé d'organes alternant avec les massifs libériens et quelque fois engainés par eux (en calotte externe sur la coupe transversale). Ces canaux sécréteurs s'anastomosent entre eux et contiennent de la tannorésine (¹).

Au centre de la moelle, on voit de grosses cellules scléreuses identiques à celles de l'écorce. On trouve également des éléments tannifères développés d'une part au détriment des cellules du parenchyme libérien normal externe et d'autre part au détriment des cellules parenchymateuses de la

<sup>(</sup>¹) Ancun des mémoires originaux qui traitent des canaux sécréteurs dans l'ensemble des végétaux n'en a signalé dans les Myrtacées, où on ne relève que des poches sécrétrices dans divers tissus et jamais dans la moelle. Elles n'y ont pas été constatées jusqu'ici. Le fait de l'existence des canaux sécréteurs anastomosés entre eux dans la moelle des Myrtacées paraît donc particulier aux Spermolepis dans cette famille.

zone périmédullaire. Ces éléments tannifères allongés sont dirigés suivant l'axe de la tige et placés bout à bout, comme des sortes de laticifères.

L'ensemble de ces faits m'a paru devoir être signalé. Ils suffisent, ce qui n'avait pu se faire jusqu'ici, à expliquer, par le jeu des appareils sécréteurs divers disposés dans les différents tissus et qui tous contiennent et sécrétent uniformément de la tannorésine, comment cet arbre est le plus abondant et le plus riche producteur de tannin connu jusqu'ici. Il est fâcheux que ce végétal, en voie de disparition dans sa patrie (¹), ne soit pas l'objet d'une attention plus marquée à un moment où l'industrie de la tannerie est si préoccupée, en vue de la préparation future des extraits tannants, des matières premières nécessaires à cette fabrication. Les forêts de chêne et de châtaignier disparaissent de jour en jour sous la hache des bûcherons à la solde des tanneurs. Ce Spermolepis tannifera, qui viendrait certainement dans nos colonies d'Algérie, serait une ressource précieuse en cas de disette prévue.

J'ajoute que les feuilles adultes sont bien ponctuées, comme l'indiquent Brongniart et Gris, mais il y a deux sortes de ponctuations: les plus nombreuses qui sont petites, pellucides, constituant des poches sécrétrices, et les autres qui sont plus grandes, rouges et beaucoup plus rares reconnaissent une tout autre origine. Elles résultent de l'accumulation, dans les cellules bordantes des stomates déformés et dans le stomate lui-même, d'une certaine quantité de la tannorésine qui abonde dans toute la plante et se forme plus particulièrement dans la tige de l'arbre et par zones concentriques (quand il est jeune), se continuant à l'état adulte et s'accentuant quand l'arbre vieillit, ainsi que je l'ai fait connaître dans mon étude sur les plantes de la baie du Prony (Annales de la Faculté des Sciences de Marseille, 1892) en donnant la composition chimique de cette tannorésine. Ce cas, pour la feuille, peut être rapproché de celui que j'ai constaté dans les feuilles des Conifères à résine, où se voit la même accumulation, dans les stomates, de matières résineuses, à un certain âge de la plante. Les

<sup>(4)</sup> Tous ceux qui se sont occupés de ce végétal sur place (Jeanney, Sébert et Pancher) ont constaté que, dans les forêts de Chêne gomme (c'est le nom vulgaire de cet arbre), la disparition des pieds par la hache des forestiers n'est pas suivie d'une repousse du même végétal. Il vient à la place des essences toutes différentes. Je crois bien que ce fait tient à ce que les graines réputées fertiles et que j'ai décrites comme telles ne germent pas. J'en ai vainement essayé la germination avec des graines cependant aussi fraîches que le comportent les distances, c'est-à-dire recueillies depuis deux mois au plus.

mêmes ponctuations rouges (tannorésineuses) se forment dans l'épiderme de la tige et des rameaux de Spermolepis tannifera.

Quant au Schizocalyx rubiginosa Bgt. et Gris (ou encore Sch. neo-cale-donica Bgt. et Gris, ce qui est tout un), il ne renferme ni dans sa tige ni dans ses rameaux (feuilles et fleurs comprises) aucun des canaux sécréteurs qui abondent dans Spermolepis tannifera. A la coupe transversale de la tige, on trouve un épiderme à cuticule très épaisse, un périderme formé de trois couches continues de cellules cylindriques, allongées radialement, scléreuses; une écorce parenchymateuse avec poches sécrétrices et grosses cellules isolées ou en petits groupes. La stèle est formée d'abord par un péricycle fibreux en paquets cellulaires dissociés. La couche libéroligneuse est normale, mais, au-dessous des faisceaux criblés de la zone périmédullaire, on trouve une moelle qui, à la périphérie, est pourvue d'une zone continue de cellules scléreuses. On voit combien anatomiquement diffèrent les deux espèces de Spermolepis autrefois admises.

L'Index Kewensis comprend Schizocalyx rubiginosa et neo-caledonica dans les Rubiacées en compagnie de Schizocalyx bracteosa Weddel (1854). Il n'y a pas de doute, le Schizocalyx rubiginosa Bgt. et Gris, qui ne forme qu'une seule espèce avec Schiz. neo-caledonica Bgt. et Gris, doit être placé dans les Myrtacées. On y trouve, en effet, des poches sécrétrices (écorces) et des éléments libériens périmédullaires. Je l'ai constaté. Cette réduction est déjà établie sur l'examen des caractères morphologiques et c'est, en effet, à cette interprétation que s'est arrêté M. Guillaumin dans son Catalogue des plantes phanérogames de Nouvelle-Calédonie (Annales du Musée colonial de Marseille, 1911).

On sait quel rôle important ont fait jouer certains anatomistes aux canaux sécréteurs considérés au point de vue histotaxique. Leur prétendue constance dans certaines familles a servi de base à des classifications qu'on pouvait croire bien établies. Or M. Jacob de Cordemoy a montré récemment (Ann. Sc. Nat., vol. 1910, p. 287) que dans certaines Guttifères de Madagascar, vivant sur des sols différents (siliceux ou calcaires), ces organes pouvaient exister, s'amoindrir ou mème disparaître, dans la même espèce, sous l'influence de l'état chimique de ces sols; je viens de montrer moi-même une espèce indiscutablement propre aux Myrtacées, famille où l'on ne connaissait jusqu'ici aucune trace de canal sécréteur, où il en existe de médullaires et de périmédullaires; MM. Cotte et Reynier (Bull. de la Soc. bot. de France, t. LVII, 1910, p. 62) ont démontré que dans un Rhus coriaria L. à feuilles anormales recueilli aux environs de Marseille, il

existe des canaux sécréteurs petits à la périphérie de la moelle, alors qu'il ne s'en trouve jamais dans le type normal. Enfin M. Planchon, dans une étude anatomique sur l'Erythrophlaeum densiflorum Mérill (Annales du Musée colonial de Marseille, 1911), a démontré l'existence de canaux sécréteurs dans l'écorce de cette espèce, alors que dans aucune des autres espèces vivantes, dont il a publié l'étude complète au point de vue anatomique et morphologique (loc. cit., 1907), il n'a signalé aucune trace d'organes de cet ordre. Ce végétal est particulier à Manille.

M. Tisserand, Président, et M. Louis Passy, Secrétaire perpétuel de la Société d'Agriculture de France, font hommage à l'Académie d'un Volume intitulé: Séance solennelle du cent cinquantenaire de la Société, du 22 mars 1911.

#### CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, deux brochures de M. Louis Passy, intitulées : Cent cinquantième anniversaire de la Société nationale d'Agriculture de France, discours prononcé le 22 mars 1911, et Notice sur la vie et les travaux de Albert de Lapparent.

MM. Emm. de Margerie et C. Sauvageau adressent des remerciments pour les distinctions que l'Académie a accordées à leurs travaux.

ASTRONOMIE. — Sur la comète Wolf (1911a). Observations faites à Nice (équatorial de 0<sup>m</sup>, 76 d'ouverture). Note de M. **Javelle**, présentée par M. Bassot.

Date 191		Temps moyen de Nice.	Δα.	∆⊈.	de comp.		Log. fact. parall.	T apparente.	Log. fact.	
		h m 's				h m s 18.23. 6,89			0,630,	Ţ
	15	10.27.45	-1.39,80			18.18.37,91			$0,030_n$ $0,622_n$	
		9.44.41				18.17.48,13				
				1.37,8	16:10	18.16.55,40	$\overline{2},526$	74.53.13,0	$0,625_n$	4

Dates. 1911.	Temps moyen		Δ¢.	Nombre de comp.	a apparente.	Log. fact.		Log. fact.	
Juill. 26	10. 0.39	+o.45,33	+1. 4,7	30:10	18.13.43,04	3, 158	75. 3.56,8	$0,625_n$	5
» 27	9.32.53	+1.6,69	+2.11,1	15:10	18.12.58,32	$\overline{2},620_n$	75. 7.27,4	0,627n	6
» 28	9.26.23	+0.21,93	+6.8,6	20:10	18.12.13,55	$\bar{2},655_n$	75.11.24,5	$0,630_n$	7
» 29	9.34.16	+0.39,66	-3.50,7	14: 7	18.11.30,05	$\mathbf{z},335_n$	75.15.33,5	$0,630_n$	8

## Positions moyennes des étoiles de comparaison.

*	Gr.	α moyenne, 1911,0.	Réduction au jour.	#moyenne, 1911,0.	Réduction au jour.	Autorités.
1		18.24.44.39	+2,30	74.43.34,"1		Berlin, A., 6823
2	9,0	18.21.37,74	+2,29	74.45.20,5	. <del>-</del> 1,2	Berlin, A., 6784
3	8,9	18.16.27,43	+2,29	74.54.49,9	1,1	Berlin, A., 6735
4	>>	» .	+2,29	»	+0,9	, <b>»</b>
5	8,9	18.12.55,43	+2,28	75. 2.51,7	+0,4	Leipzig, I, 6519
6	9,5	18.11.49,35	+2,28	75. 5.16,3	Θ,Ο	B.D. +14°, 3464, rapportée à Leipzig, I, 6519
7	3)	. »	+2,27	D	-0,4	» · »
8	8,9	18.10.48,12	+2,27	75.19.25,0	-o,8	Leipzig, I, 6498

Remarques. — Depuis la première observation (5 juillet), la comète a toujours conservé le même aspect, c'est-à-dire qu'elle apparaît comme une nébulosité extrêmement faible, de 10" au plus d'étendue avec noyau de grandeur bien inférieure à 14.

ASTRONOMIE. — Observation de la comète Brooks (1911 c), faite à l'Observatoire de Marseille (équatorial d'Eichens, 0<sup>m</sup>, 26 d'ouverture), par M. Esmiol. Note présentée par M. B. Baillaud.

Dates. 1911.	Temps moyen de Marseille.	Δ <sub>AR</sub> .	ΔŶ.	Nombre de compar.	* A apparente.	Log. fact.	T apparente.	Log. fact.	*•
Juil, 22	14.16. 2	+1.40,65	+3.28,7	18: 6	h m s 22.12.19,75	+3,689	67.58.33," I	—o,5o3	а

#### Position de l'étoile de comparaison.

*	Gr.	# moyenne, 1911,0.	% moyenne, 1911,0.		Autorité.
α	6,7	h m s 22.10.35,07	- , ,,	—2,7	A.G., Berlin B., 8567

Remarque. — La comète a l'aspect d'une nébulosité vaguement ronde d'un diamètre d'environ o',2, présentant une partie centrale plus brillante, d'un éclat de 12° grandeur.

ASTRONOMIE. — Observations de la comète Brooks (1911 c), faites à l'Observatoire de Marseille, au chercheur de comètes, par M. Borrelly. Note présentée par M. B. Baillaud.

## Comète Brooks, 1911 c.

Dates. 1911.	Temps moyen de Marseille.	Différence en	JR.	Dist. polaire apparente.	Log. fact.	
			h m s 22.12.27,63 22.11.28,64			

## Positions des étoiles de comparaison.

*·,	Gr.	R moyenne 1911,0.	Réduction au jour.	Dist. pol. moy. 1911,0.	Réduction au jour.	Autorités.
1	8	h m s 22.12.58,64	+2,06	68. 3'.23",5	<del></del> 2″,8	½ [Berlin, 8586 + Munich, 30621]
2	7	22.12.29,19	+2,08	67.32.50,0	2,9	$\frac{1}{2}$ [Berlin, 8584 + Munich, 30607]

Remarques.— Le 22, la comète est faible 11-12 et difficile à observer au chercheur; elle a environ 1' d'étendue avec légère condensation au centre.

Le 23, la comète est plus facile à observer, elle paraît avoir gagné un peu en éclat depuis la veille.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. -- Sur une classe importante de noyaux asymétriques dans la théorie des équations intégrales. Note de M. A. Korn, transmise par M. Émile Picard.

Reprenons les notations de ma Note précédente (Comptes rendus, 17 juillet 1911) et la supposition de deux noyaux k'(x, y) et k(x, y), symétriques et réciproques par rapport au noyau K(x, y); j'avais d'abord cru que les conclusions de ma Note ne s'appliquaient qu'à des noyaux K(x, y)dont toutes les valeurs singulières  $\lambda_j$  sont réelles, ayant en vue surtout les applications à la Physique mathématique ('). Cette restriction n'est pas nécessaire; on n'a qu'à ajouter la remarque suivante:

<sup>(</sup>¹) Dans ma Note précédente il faut lire: Dans les cas les plus intéressants pour la Physique mathématique, les valeurs singulières λ<sub>j</sub> seront toujours réelles, au lieu de: Dans ce cas, les valeurs singulières λ<sub>j</sub> seront toujours réelles.

Désignons par  $\overline{\psi}$  un terme  $\psi$  dans lequel on aura changé (+i) en (-i), alors on aura dans le cas où le nombre des valeurs singulières  $\lambda_j$  est limité:

$$k'(x,y) = \sum_{j} \sum_{1}^{n_{j}} \sum_{\substack{\varrho \ 0 \ k}}^{\overline{q}_{j}\varrho} \varphi'_{j}, \quad \rho^{k}(x) \, \overline{\varphi}'_{j}, \quad \rho^{k}(y).$$

$$k(x,y) = \sum_{j} \sum_{1}^{n_{j}} \sum_{\substack{\varrho \ 0 \ k}}^{\overline{q}_{j}\varrho} \varphi_{j}, \quad \rho^{k}(x) \, \overline{\varphi}_{j}, \quad \rho^{k}(y).$$

Si le nombre des  $\lambda_j$  est infini, ces développements ne seront pas uniformément convergents dans l'intervalle

$$o \equiv x \equiv i$$
,  $o \equiv y \equiv i$ ,

mais ils le seront pour les fonctions

$$k'_1(x, y), k'_2(x, y), \ldots, k_1(x, y), k_2(x, y), \ldots,$$

à partir d'un indice fini.

RADIOACTIVITÉ. — Sur le poids moléculaire de l'émanation du thorium. Note de M<sup>lle</sup> May Sybil Leslie, présentée par M. P. Villard.

La méthode d'effusion par un petit trou, utilisée par M. Debierne ('), pour déterminer le poids moléculaire de l'émanation du radium, s'applique aussi à la mesure du poids moléculaire de l'émanation du thorium, et cette détermination a été faite au laboratoire de M<sup>me</sup> Curie avec l'appareil employé par M. Debierne. Quelques modifications ont été nécessaires à cause de la vie très courte de cette dernière émanation et du peu d'intensité du rayonnement pénétrant émis par le dépôt actif de thorium.

Il faut placer la substance donnant l'émanation, un produit de radiothorium assez fort, dans l'appareil même. On détermine les quantités relatives d'émanation par l'activité qui se dépose sur les parois intérieures d'un tube métallique se trouvant à l'intérieur de l'appareil. On mesure cette activité par un électroscope Laborde.

Le récipient de 50 cm<sup>3</sup> de volume, contenant de l'émanation, constitue une jauge de Mac Leod qui sert à mesurer la pression du gaz ordináire, l'oxygène nécessaire pour éta-

<sup>(1)</sup> M. Debierne, Comptes rendus, t. 130, nº 26, 27. juin 1910, p. 1740.

lonner l'appareil, mais non pas celle de l'émanation. L'émanation passe par quelques petits trous percés dans une lame de platine de  $\frac{4}{100}$  de millimètre d'épaisseur, dans un réservoir quarante fois plus grand que le premier, où le vide est fait par une pompe Gaede. Quand la pression totale est très faible, de l'ordre de quelques centièmes de millimètre de mercure, la loi d'écoulement n'est pas modifiée par la présence d'un gaz êtranger. On peut interrompre complètement la communication entre les deux réservoirs par un robinet à large voie. Le radiothorium se trouve dans un vase de 6cm² de volume, attaché au petit récipient. Ce vase contient aussi un petit tube d'anhydride phosphorique pour absorber la vapeur d'eau et est pourvu d'une sorte de robinet-bouchon qui permet de tenir le radiothorium dans le vide quand il faut laisser entrer de l'air dans l'autre partie de l'appareil. Cette précaution est bien nécessaire parce que le radiothorium est à l'état de poudre fine qui absorbe très facilement de l'air et le dégage de nouveau dans le vide en quantité assez grande pour gêner la diffusion de l'émanation dans l'appareil et ainsi faire varier les activités obtenues.

Voici la description de la marche d'une expérience. Le cylindre inactif est placé dans l'appareil qui est ensuite vidé. La communication est établie avec le vase contenant le radiothorium et la communication avec le grand réservoir est fermée. L'appareil est abandonné à lui-même pendant un jour ou deux, puis le cylindre est enlevé et l'activité mesurée. L'expérience est ensuite répétée dans les mêmes conditions, sauf que la communication avec le réservoir est ouverte et qu'une partie de l'émanation s'écoule par les trous, de sorte que le cylindre a moins d'activité qu'auparavant. La poudre semble dégager d'une manière constante, dans le vide, une petite quantité de gaz, de sorte que, quand les trous sont fermés, la pression augmente plus que quand ils sont ouverts. Dans le premier cas, on trouve à la fin une pression de 12 ou 13 millièmes de millimètre de mercure et dans le deuxième 7 ou 8 dix-millièmes; mais en faisant des expériences avec les trous ouverts, et en laissant dans l'appareil une pression de gaz de ce même ordre de grandeur, on peut constater qu'elle n'est pas assez grande pour affecter les activités.

Les activités trouvées en divisions de chute de la feuille de l'électroscope pour un jour d'activation sont, avec les trous fermés, 0 486, 0, 476, 0, 479 et 0, 477, moyen 0, 480, et, avec les trous ouverts, 0, 276, 0, 279, 0, 274 et 0, 281 (sous pression), moyen 0, 278, et pour deux jours d'activation avec les trous fermés 0,631 et 0,627, moyen 0,629, et avec les trous ouverts 0,359 et 0,363, moyen 0,361. Une activation de quatre jours sous pression a donné une activité de 0,380 qui se concorde très bien avec les autres résultats si l'on tient compte de la période du thorium A.

Le coefficient d'effusion se calcule de la façon suivante. Si la quantité d'émanation produite par unité de temps est a, la quantité d'émanation

présente, quand les trous sont fermés, q, et la quantité, quand ils sont ouverts, q', et si ensuite  $\lambda$  est le coefficient radioactif et  $\mu$  le coefficient d'effusion de l'émanation, on a :  $a = \lambda q = (\lambda + \mu) q'$ , puisque, quand il y a équilibre dans l'appareil, la quantité d'émanation formée est égale à la quantité qui disparaît.

Donc

$$\lambda q = (\lambda + \mu) q'$$
 et  $\frac{q}{q'} = \frac{\lambda + \mu}{\lambda}$ 

Les quantités d'activité produites sur le cylindre pour les mêmes périodes de temps sont proportionnelles aux quantités d'émanation présentes, de sorte que le rapport de q à q' est le rapport des activités du cylindre sans trous et avec trous qui sont trouvées par expérience;  $\lambda$  étant aussi connu,  $\mu$  peut être calculé. Pour trouver le poids moléculaire,  $\mu$  est comparé avec le coefficient d'effusion de l'oxygène. Le poids moléculaire varie en raison inverse du carré du coefficient d'effusion.

Pour déterminer le coefficient d'effusion pour l'oxygène, on enlève le radiothorium, le tube à anhydride phosphorique et le cylindre métallique, et l'on remplace leur volume par un volume égal de mercure que l'on met dans le petit vase. Puis on introduit dans l'appareil une certaine quantité d'oxygène, on mesure la pression et le volume, on le laisse s'écouler par les trous pendant quelque temps, on mesure de nouveau, et ainsi de suite. Puis on calcule  $\mu$  par la formule  $pv = pv_0e^{-\mu}$ . Les expé-

riences ont donné comme valeur moyenne pour  $\mu$  2,38  $\times$  10<sup>-2</sup>  $\frac{r}{sec.}$ 

Comme on le voit par la formule,  $\lambda$ , pour l'émanation, intervient dans le calcul du poids moléculaire. Hahn (¹) a trouvé 54 secondes pour la période et Bronson (²) 53,3. Si la période est 54 secondes, les activités trouvées pour un jour d'activation donnent 210 comme poids moléculaire et pour deux jours 201, et si elle est 53,3 secondes, les activités pour un jour donnent 203 et pour deux jours 194. Une différence de 1 pour 100 dans l'activité peut faire une différence de 5 pour 100 dans le poids moléculaire calculé, mais on voit par ces chiffres que le poids moléculaire de l'émanation de thorium est dans le voisinage de 200.

<sup>(1)</sup> HAHN, Jahrb. d. Rad., 1905, p. 233.

<sup>(2)</sup> Bronson, Amer. Journ. Sc., février 1905.

- ÉLECTRICITÉ. Sur le phénomène de Hall et l'effet thermomagnétique transversal dans le graphite. Note de M. Edm. van Aubel, transmise par M. G. Lippmann.
- S. C. Laws (1) a étudié le changement de résistance électrique des métaux dans un champ magnétique à différentes températures. Il a montré que le graphite est, après le bismuth, la substance dont la résistance augmente le plus dans le champ magnétique. Les filaments de charbon des lampes à incandescence ne présentent pas cette particularité.

D'autre part, von Ettingshausen et Nernst (2) ont mesuré le phénomène de Hall dans un morceau de charbon compact d'un élément Bunsen. Ils ont trouvé les valeurs suivantes pour le coefficient de rotation R de l'effet Hall:

Bismuth	i	,							10,1
Charbon									- 0,176
Antimoine					i		,		+ 0,102

H. Zahn (3) a mesuré l'intensité du phénomène de Hall dans une plaque de charbon provenant d'une membrane de microphone et a obtenu pour le coefficient R cidessus:

$$R = -0.160$$
.

mais il n'a pu observer l'effet thermomagnétique dans cette substance.

Suivant Nernst (\*), un échantillon tendre et un échantillon très dur de charbon de cornue ont donné pour le coefficient Q de l'effet thermomagnétique transversal

$$0 = -0.0001$$

valeur très petite, alors que le bismuth donne

O = -0.132

et l'antimoine

$$O = -0.0088^{-1}$$

Ces résultats m'ont engagé à étudier dans le graphite le phénomène de Hall, c'est-à-dire la différence de potentiel résultant de l'action d'un champ magnétique sur un courant électrique normal aux lignes de force de ce champ.

<sup>(1)</sup> Philosophical Magazine, 6e série, t. XIX, 1900, p. 685.

<sup>(2)</sup> Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der Akademie der Wissenschaften, Vienne, t. XCIV, 2º section, 1886, p. 562.

<sup>(3)</sup> Annalen der Physik, 4e série, t. XIV, 1904, p. 897 et 924.

<sup>(4)</sup> Dissertation inaugurale de l'Université de Wurzbourg, 1887, p. 16.

Les expériences ont été faites sur une plaque d'antimoine pur (¹) (Kahlbaum) et sur une plaque taillée dans un morceau de graphite de Sibérie très homogène. Ces plaques, qui avaient les mêmes dimensions, étaient successivement placées dans le champ magnétique normalement aux lignes de force.

1. Effet Hall. — Les électrodes de Hall étaient constituées par deux petites pinces, sous lesquelles on interposait un morceau de feuille d'étain pour assurer un bon contact. Elles étaient réunies aux bornes d'un galvanomètre Deprez-d'Arsonval très sensible et les déviations du miroir de cet instrument étaient observées avec une lunette. Ces électrodes de Hall n'étant pas disposées exactement sur deux lignes équipotentielles, la bobine du galvanomètre déviait lorsque le courant primaire traversait la plaque étudiée. Cette déviation a été annulée par compensation, suivant la méthode habituelle. Enfin, les mesures ont été effectuées à la température du laboratoire et l'intensité du champ magnétique a été maintenue constante.

Plaque d'antimoine. — L'intensité du courant primaire traversant la plaque est 1, 168 ampère.

Lorsqu'on passe d'un sens de l'aimantation de l'électro-aimant au sens inverse, le miroir du galvanomètre tourne d'un angle qui correspond à 32,2 divisions de l'échelle. Cette déviation représente le double de l'effet Hall.

Plaque de graphite. — L'intensité du courant primaire traversant la plaque est 0,455 ampère.

Lorsqu'on passe d'un sens de l'aimantation de l'électro-aimant au sens inverse, le miroir du galvanomètre tourne d'un angle qui correspond à 67,3 divisions de l'échelle.

L'effet Hall est proportionnel à l'intensité du courant primaire dans la plaque. Nous pouvons donc calculer avec les résultats précédents les valeurs relatives du coefficient de rotation de Hall dans l'antimoine et le graphite. Divisant les déviations au galvanomètre par les intensités du courant primaire, nous obtenons:

27,5 pour l'antimoine et 148 pour le graphite.

<sup>(1)</sup> Voir Zahn, loc. cit., p. 935.

Le graphite donne le phénomène de Hall dans le sens opposé à celui qu'on obtient avec l'antimoine et, par suite, dans le même sens que le bismuth pur, comme les autres variétés de charbon. Mais l'intensité du phénomène est très grande pour le graphite, soit plus de cinq fois ce que donne l'antimoine, et bien supérieure à ce qu'on obtient avec le charbon de pile. Le graphite vient immédiatement après le bismuth, dans la liste des coefficients de rotation de Hall.

Nous avons étudié encore une autre plaque de graphite de Sibérie, homogène, mais à texture feuilletée. Le plan de la plaque était parallèle aux feuillets; l'intensité de l'effet Hall a été trouvée égale à dix fois celle que donnait l'antimoine.

PHYSIQUE. — Recherches sur la fluorescence des vapeurs des métaux alcalins.

Note de M. L. Dunoyen, présentée par M. P. Villard.

Mes recherches préliminaires ont porté principalement sur le spectre de fluorescence du rubidium, et sur la polarisation de la lumière émise par les vapeurs de sodium, de potassium et de rubidium fluorescentes. Quant au cæsium, dont la volatilité est beaucoup plus grande que celle des autres métaux alcalins, et dont le spectre d'absorption a les mèmes caractères, on pouvait espèrer qu'il donnerait à basse température une fluorescence brillante. Il n'en est rien, et à 350°, température à laquelle les vapeurs des trois autres métaux sont déjà très fluorescentes, je n'ai pu obtenir pour le cæsium qu'une fluorescence très faible, impossible à étudier avec le spectroscope dont je disposais. Cette fluorescence m'a paru rose violacée.

J'ai opéré avec des métaux amenés dans des tubes de verre par distillation dans le vide. Les tubes étaient scellés sous une pression de o<sup>mm</sup>, 0001 de mercure.

Le grand inconvénient de l'emploi du verre est qu'il brunit rapidement sous l'action des métaux alcalins. Le cæsium paraît le plus actif à ce point de vue; à 350°, le verre brunit en quelques minutes. Vient ensuite le sodium, puis le potassium et enfin le rubidium qu'on peut chauffer pendant plusieurs heures à 350° sans que le verre cesse d'être incolore (¹). Mes recherches ont été limitées aux températures inférieures à 400°.

<sup>(1)</sup> J'ai essayé le verre de Thuringe, le verre de Bohème, beaucoup plus dur, et le verre Uviol, également très dur. C'est le premier, cependant assez.mou à travailler, qui m'a donné, de beaucoup, les meilleurs résultats.

La disposition de l'expérience sera décrite ailleurs. La lumière excitatrice a toujours été la lumière blanche d'un arc au charbon.

Apparition de la fluorescence. — Pour le sodium, le spectre cannelé, vert, commence à apparaître vers 290°. C'est également la température indiquée par Zickendraht (\*) qui employait un tube de Wood. Mais la raie D peut apparaître dans certaines conditions à une température bien inférieure, 210° environ. Quand on emploie du sodium rigoureusement pur dans un tube parfaitement vide, la fluorescence n'est pas verte, comme cela a lieu quand on vide d'air un tube contenant un morceau de sodium brut, mais elle est jaune clair. Si l'on admet avec Wood que la raie D fait partie du spectre de résonance des électrons contenus dans l'atome de sodium, tandis que le spectre cannelé est un spectre de fluorescence, plus complexe, on voit que plus le sodium est pur, plus le spectre de résonance est favorisé aux dépens du spectre de fluorescence. Ce fait explique que Wood, qui employait un métal forcément impur, eut d'abord beaucoup de difficultés pour faire apparaître la raie D en même temps que le spectre cannelé.

La fluorescence pourpre de la vapeur de potassium commence à apparaître vers 215°. Elle augmente rapidement d'éclat et devient extrêmement brillante vers 320°. C'est la plus facile à observer. Son spectre a été étudié, dans un tube d'acier, par Wood et Carter (2).

La vapeur de rubidium commence à devenir fluorescente vers 180°. C'est donc celle qu'on peut observer à la plus basse température. Elle est rouge pourpre et ressemble beaucoup à celle du potassium.

La fluorescence du cæsium fait son apparition vers 350°. Mais, au-dessus de cette température, elle augmente lentement, tandis que le verre brunit rapidement. Aussi paraît-elle fugitive.

Variation apparente, avec la température, de la fluorescence du rubidium. --De 200° à 320° environ, la fluorescence du rubidium augmente d'intensité en restant pourpre; mais, à partir de cette température, elle tourne graduellement à l'orangé et elle est tout à fait orangée à 400°. Le phénomène n'est pas dû au brunissement du tube, car il se reproduit identique en sens inverse.

Il est d'autant moins marqué que l'épaisseur de vapeur traversée par la lumière de fluorescence pour sortir du tube est plus faible. C'est en effet l'allure très différente du spectre de fluorescence et du spectre d'absorption qui rend compte de ce phénomène.

<sup>(1)</sup> Phys. Zeit., t. IX, 1908, p. 593.

<sup>(1)</sup> Phys. Zeit., t. IX, 1908, p. 593. (2) Phys. Rev., t. XXVII, 1908, p. 107.

Étudiée au spectroscope, la fluorescence se compose, aux températures comprises entre 200° et 300°, d'une bande rouge, dissymétrique, limitée assez nettement du côté des courtes longueurs d'onde, et s'étendant de 705<sup>µµ</sup> à 656<sup>µµ</sup> environ. Cette bande ne paraît pas cannelée, du moins avec une largeur de fente qui permet de séparer des raies distantes de 1<sup>µµ</sup>, 5, et qui fait nettement apparaître les cannelures du spectre de fluorescence du sodium.

Quand la température s'élève et atteint par exemple 350°, il apparaît dans le spectre une bande qui s'étend dans l'orangé de 630<sup>µµ</sup> à 596<sup>µµ</sup>. Cette bande augmente rapidement d'intensité avec la température, en mème temps qu'elle semble se déplacer vers les grandes longueurs d'onde. A 400°, elle s'étend de 640<sup>µµ</sup> à 602<sup>µµ</sup>, avec un maximum, vers 620<sup>µµ</sup>, d'une intensité comparable à celle de la bande rouge vers 280°.

Cette bande suffirait à expliquer l'apparence orangée de la fluorescence à 400°, mais le changement d'aspect est encore plus grand à cause de la constitution du spectre d'absorption. Ce spectre a été déjà étudié par Bevan ('), surtout au point de vue des séries de lignes. Tel qu'il se présente dans les conditions où j'opère, il se compose principalement d'une bande qui le limite du côté des grandes longueurs d'onde et dont le bord apparent se déplace de 660° à 643° environ, quand la température passe de 260° à 400°. Cette bande finit donc par recouvrir complètement la bande rouge de fluorescence, qui disparaît si l'épaisseur de vapeur, traversée par la lumière de fluorescence pour parvenir à l'observateur, n'est pas très faible.

Il semble donc que le spectre de fluorescence du rubidium provoqué par la lumière blanche se compose principalement de deux bandes, l'une qui correspond directement à une bande d'absorption et l'autre apparaissant seulement à température plus haute, sans relation aussi apparente avec le spectre d'absorption.

Il faut noter cependant que les spectres d'absorption que j'ai observés possèdent une bande étroite à 633<sup>µµ</sup>; cette bande, non signalée par Bevan, ne commence à apparaître que vers 350°.

Polarisation de la fluorescence. — Wood avait déjà observé la polarisation de la lumière émise par la fluorescence du sodium, que la lumière excitatrice fût non polarisée ou polarisée dans le plan passant par le rayon excitateur et la direction d'observation, cette direction étant perpendicu-

<sup>(1)</sup> Proc. Roy. Soc. A. 83, 1910, p. 421.

laire au rayon. J'ai repris cette expérience pour les trois métaux, en étudiant la manière dont la polarisation varie avec la température dans des conditions données.

Les courbes et les résultats numériques seront donnés ailleurs. On peut les résumer de la manière suivante :

1º Les courbes qui lient la polarisation partielle à la température ont la même allure pour un métal donné, que la lumière excitatrice soit polarisée ou non. Quand le vecteur électrique incident est dans le plan défini par le rayon incident et le rayon d'observation, la polarisation est nulle.

2º Dans son ensemble la polarisation diminue, comme Wood l'avait observé, quand la température s'élève. Pourtant les courbes obtenues pour le rubidium présentent un léger minimum vers 370°, tandis que les courbes relatives au sodium et au potassium présentent un léger maximum à température plus basse. Les premières ont leur concavité tournée vers le haut et les secondes vers le bas.

3º Quand la lumière excitatrice n'est pas polarisée, la polarisation est sensiblement la moitié de ce qu'elle est quand le vecteur électrique excitateur est perpendiculaire au plan d'observation. Elle est de l'ordre de 19 pour 100 dans le premier cas et de 37 à 38 pour 100 dans le deuxième. Ces valeurs sont supérieures à celles que Wood avait rencontrées.

4° La cause dépolarisante paraît bien être une action mutuelle, due à la température, des molécules fluorescentes. Car, si la vapeur n'est pas saturante, c'est-à-dire s'il n'y a pas excès de métal dans le tube, la polarisation est plus forte que si la vapeur est saturante. Mais c'est une action qui doit s'exercer entre molécules fluorescentes seules, car Wood n'a obtenu aucun changement dans la polarisation en introduisant dans son tube de l'azote, sous une pression de plusieurs millimètres (').

PHYSIQUE. — Sur la masse des ions gazeux. Note de M. William Duane, présentée par M. P. Villard.

La question de savoir s'il existe des électrons positifs est un des plus importants problèmes de la Physique moderne. La solution qui paraît actuellement la meilleure consiste à mesurer le rapport  $\frac{m}{n}$  de la masse à la

<sup>(1)</sup> Phil. mag., t. XVI, 1908, p. 184.

charge des particules qui portent l'électricité positive, dans des expériences aussi variées que possible. Comme on le sait, ce rapport a été mesuré pour les rayons canaux, les rayons X et les particules chargées positivement émises par des corps chauffés. Pour obtenir d'autres données, j'ai commencé l'année dernière des expériences qui ont pour but de mesurer le rapport  $\frac{m}{e}$  pour les ions positif dans un gaz ionisé par des rayons tels que les rayons X, les rayons du radium, etc.

J'emploie dans ces expériences deux plateaux métalliques horizontaux fixés à une distance de 2<sup>cm</sup> l'un de l'autre. Ils sont placés dans une petite boîte dans laquelle on peut faire un bon vide au moyen d'une trompe à mercure et de charbon refroidi à la température de l'air liquide. Le plateau inférieur est relié à une pile électrique, et le plateau supérieur est relié à un électroscope sensible. Tous les fils conducteurs et l'électroscope sont bien isolés et soigneusement protégés contre les rayons pénétrants.

Comme agent ionisant j'ai employé d'abord les rayons  $\alpha$  émis par l'émanation du radium. Cette émanation est extraite de plus de  $300^{mg}$  de chlorure de radium, obligeamment mis à ma disposition par  $M^{mc}$  Curie dans son laboratoire. L'émanation se trouve dans une très petite sphère en verre, dont le volume ne dépasse pas 1 demi-millimètre cube, et dont les parois sont si minces que les rayons  $\alpha$  peuvent facilement les traverser. La sphère est placée près de la boîte en face d'une petite fenêtre de mica mince par laquelle les rayons  $\alpha$  pénètrent dans la boîte. Un épais bloc de plomb percé d'une petite fente arrête tous les rayons, sauf un mince faisceau qui traverse l'espace entre les deux plateaux, à la même distance ( $\mathbf{r}^{cm}$ ) de chacun des plateaux.

La boîte se trouve entre les pôles d'un électro-aimant, qui produit un champ magnétique parallèle aux plateaux et perpendiculaire au faisceau de rayons.

Supposons que les champs électrique et magnétique ont les valeurs X et Je. Un ion, qui au moment de sa production se trouve au repos en un point situé entre les plateaux ne suit pas une ligne de force électrique, mais il est détourné par le champ magnétique, et décrit une cycloïde ('). La distance maximum d, mesurée dans la direction du champ électrique à laquelle il

<sup>(1)</sup> J.-J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases, Chap. IV.
C. R., 1911, 2\* Semestre. (T. 153, N° 5.)

peut arriver est

$$d=2\frac{m}{e}\frac{X}{3C^2};$$

et si l'ion se trouve au début à une distance du plateau supérieur plus grande que d, il n'arrive pas au plateau. L'effet d'un champ magnétique assez fort est alors de supprimer plus ou moins complètement le courant d'ionisation vers le plateau supérieur.

En étudiant cet effet et mesurant les champs on peut déterminer approximativement la valeur du rapport  $\frac{m}{e}$  des ions, puisqu'ils sont produits à une distance de 1<sup>cm</sup> à peu près du plateau.

Pour que le calcul s'applique avec exactitude il faut que l'ion soit libre, c'est-à-dire qu'il faut ioniser le gaz à une pression telle que le libre parcours soit de l'ordre de plusieurs centimètres. Il faut aussi que la vitesse d'un ion, due au champ, soit grande par rapport à sa vitesse au moment de sa production. Pour cette raison je n'emploie pas de champ électrique inférieur à 10 volts par centimètre.

Les rayons secondaires dus aux rayons de l'émanation portent une certaine charge au plateau, et il faut déduire cette charge des courants observés. Je détermine cette correction (en général petite), en faisant un vide aussi bon que possible avec le charbon et l'air liquide, et en mesurant les courants dans ces conditions, et je prends toujours, comme courant d'ionisation, l'augmentation du courant observée en laissant entrer dans la boîte une très petite quantité de gaz.

En mesurant les courants d'ionisation on observe ce qui suit : D'abord il y a une très grande différence entre les effets du champ magnétique sur les courants positif et négatif. Si le plateau inférieur est chargé à un potentiel de — 50 volts le champ magnétique diminue le courant d'ionisation même à des pressions de plusieurs centimètres de mercure ; et à une pression de o<sup>mm</sup>, or un champ de 140 gauss suffit pour supprimer sensiblement le courant. Si le plateau est chargé positivement au contraire, le champ magnétique ne produit un effet que pour les pressions inférieures à  $\frac{2}{100}$  de millimètre.

Je n'ai pas observé un effet du champ magnétique (même de 2800 gauss) sur les ions positifs dans l'air, quand le champ électrique était supérieur à 25 volts par centimètre. D'autre part, avec un champ de 10 volts par centimètre, j'ai observé les courants indiqués dans le Tableau suivant:

Champ magnétique en gauss.	Courant dans l'air Chute de potentiel en v:s		Courant dans l'hydrogène. Chute de potentiel en v:s.
	Pression 0mm, 03.	Pression 0mm, 008.	Pression Cum, 01.
Ø	. 0,0328	0,0118	0,0280
360	. 0,0312	0,0114	n
63o	. 0,0312	0,0114	0,0219
1230	. o,o318	0,0111	0,0173
т770	0,0312	0,0105	0,0138
2210	. 0,0318	0,0089	0,0125
2870	. 0,0312	0,0077	0,0105

Les résultats peuvent être expliqués en admettant que les ions négatifs à basse pression consistent entièrement en électrons, et que les ions positifs à basse pression sont formés en grande partie par des atomes d'hydrogène et des molécules d'azote (ou d'oxygène) dans l'air et dans l'hydrogène, chargés d'une ou deux charges élémentaires.

Le fait que les courants positifs ne sont pas complètement supprimés par le champ magnétique indique ou que le libre parcours n'est pas assez long ou qu'il existe encore des gros ions.

Le fait que le courant négatif est sensiblement supprimé par un faible champ magnétique indique que des ions négatifs de dimensions moléculaires n'existent pas à basse pression, c'est-à-dire les ions négatifs ne sont pas créés à partir des molécules par l'enlèvement des électrons positifs.

Le fait que sous l'action d'un champ électrique de 25 volts par centimètre le champ magnétique diminue beaucoup le courant positif dans l'hydrogène mais pas du tout dans l'air, indique que les ions positifs dans l'hydrogène sont beaucoup plus petits que dans l'air, et qu'il n'existe pas dans l'air, en quantité sensible, d'ions positifs de l'ordre de grandeur des particules, ou des ions d'hydrogène, ou plus petits encore.

Ces conclusions sont contraires à l'hypothèse de l'existence des électrons positifs dans les conditions de ces expériences.

. PHYSIQUE. — Sur les rayons \( \beta \) de la famille du radium.

Note de M. J. Danysz, présentée par M. P. Villard.

De nombreux travaux ont déjà été effectués sur les rayons \( \beta \) du radium et de ses descendants dans le but de déterminer leur composition.

Deux méthodes ont été employées : la première a été inaugurée par Henri Becquerel et consiste à dévier les rayons β par un champ magnétique et à étudier leurs trajec-

toires au moyen de plaques photographiques. La deuxième méthode consiste dans l'étude de l'absorption des rayons  $\beta$  par la matière : on admet qu'un faisceau de rayons  $\beta$  homogènes (c'est-à-dire de même vitesse) est absorbé par la matière suivant une loi exponentielle simple; il suffit alors, pour étudier un rayonnement  $\beta$  complexe, de construire la courbe représentant son absorption par une matière déterminée en fonction de l'épaisseur traversée, puis on s'efforce d'identifier cette courbe avec une somme d'exponentielles simples : on conclut alors à autant de faisceaux homogènes distincts qu'on a trouvé d'exponentielles. Toutefois cette méthode n'a pas donné de résultats certains; elle a en outre le désavantage de reposer sur une hypothèse qui est encore l'objet de discussions.

La méthode radiographique a été reprise récemment par M. Gray en Angleterre et MM. Hahn, Baeyer et M<sup>lle</sup> Meitner en Allemagne.

Ces derniers ont pu séparer en faisceaux homogènes distincts les rayons  $\beta$  de la famille du thorium; ils ont découvert deux faisceaux de rayons  $\beta$  très mous pour le Ra D; enfin ils mentionnent, sans préciser davantage, que le radium lui-même ainsi que sa radioactivité induite, donnent lieu à des spectres magnétiques de rayons  $\beta$  discontinus, résultat contradictoire avec celui obtenu antérieurement par M. Gray.

Je me suis proposé dans le présent travail d'examiner ce dernier point dans des conditions meilleures que cela n'avait été fait jusqu'à présent. C'est du dispositif classique de H. Becquerel que je me suis servi.

Il comporte une source de rayons rectiligne et étroite, une fente parallèle à la source; les rayons  $\beta$  ainsi limités sont alors déviés par un champ magnétique parallèle à la source; leurs trajectoires, en forme de cercles, sont déterminées au moyen d'impressions sur des plaques photographiques.

Une particularité essentielle était la constitution de la source : celle-ci était une ampoule de verre de Thuringe très mince (0<sup>mm</sup>, 04 d'épaisseur), de 5<sup>mm</sup> de long sur 0<sup>mm</sup>, 3 de diamètre extérieur, dans laquelle j'ai condensé l'émanation provenant de 0s, 120 de Ra Cl². Il est indispensable, en effet, d'avoir très peu de matière au voisinage immédiat de la substance active, sinon il se produit des rayons secondaires qui voilent uniformément les plaques photographiques et empêchent de distinguer les faisceaux primaires. La préparation d'une telle ampoule d'émanation est assez délicate : une grande perte de temps m'a été évitée par ce fait que la condensation dans de petites capacités de l'émanation du radium est actuellement, au laboratoire de M<sup>mc</sup> Curie, d'un usage courant, grâce aux procédés imaginés par M. A. Debierne.

Je remercie vivement Mme Curie d'avoir bien voulu mettre à ma disposition l'émanation nécessaire, ainsi que le puissant électro-aimant dont je me suis servi.

J'ai observé ainsi un spectre magnétique de sept faisceaux homogènes, nettement séparés entre eux, et dont les vitesses peuvent être déterminées avec beaucoup de précision.

A titre de première indication, je me contente actuellement d'en donner

les valeurs approximatives, la vitesse de la lumière étant prise pour unité :

" J'ai déduit ces nombres de la grandeur des diamètres des cercles décrits par les rayons β, en faisant usage de la formule de Lorentz.

Je me propose de déterminer prochainement, avec toute la précision possible, les vitesses de ces rayons, et d'examiner de quelle manière ils doivent être répartis entre les différents termes de la famille du radium.

Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à M<sup>me</sup> Curie et à M. A. Debierne pour les conseils qu'ils m'ont prodigués au courant de ce travail.

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude cryoscopique de quelques acides minéraux et de quelques phénols. Note de M. Eugène Cornec, transmise par M. H. Le Chatelier.

Nous avons dans une Note précédente (¹), exposé les résultats que nous avons obtenus en étudiant la neutralisation de quelques acides par la cryoscopie. Rappelons qu'en neutralisant les acides étudiés (chlorhydrique, sulfurique, arsénique, acétique, oxalique, citrique, phosphorique, phosphoreuse, hypophosphoreuse, hypophosphorique (²) par une base forte, potasse ou soude, nous avons toujours observé dans la courbe représentative du phénomène un point anguleux formé par la rencontre de deux portions de courbes sensiblement rectilignes; point anguleux dont la position correspond à la neutralisation complète du dernier hydrogène acide.

Nous avons continué cette étude en examinant d'autres acides, particulièrement des acides faibles, des phénols et des acides de formule ou de basicité discutées.

Monoacide. — Les acides chlorique et perchlorique se comportent comme des acides monobasiques normaux. L'acide iodique offre également un minimum pour le se' neutre, la courbe entre l'acide et ce sel est remarquablement rectiligne, les iodates acides n'apparaissent point et les abaissements moléculaires montrent que l'acide et ses sels dérivent de la formule TO'H et non de la formule double de celle-ci souvent proposée.

<sup>11)</sup> E. Cornec, Comptes rendus, t. 149, 20 octobre 1909, p. 676.

<sup>(2)</sup> E. Cornec, Ibid., t. 150, to janvier 1910, p. 108.

Le phénol ordinaire s'est comporté comme monoacide, car la courbe, sensiblement horizontale de l'acide au phénate, se relève ensuite d'une manière presque rectiligne.

Diacides. — L'acide sélénieux s'est comporté comme biacide, les minima avec la potasse et avec l'ammoniaque correspondent aux sels neutres. Les abaissements moléculaires des sels acides montrent qu'ils répondent à la formule Se O'MH et non à la formule Se'O'M' proposée par Miolati et Masceti (1) comme conséquence de l'étude de la conductibilité.

L'acide dithionique a présenté un minimum pour le sel neutre, le diagramme n'indique pas de sels acides, les abaissements moléculaires montrent que l'acide et les sels neutres dérivent de la formule S<sup>2</sup>O<sup>6</sup>H<sup>2</sup> double de la plus simple possible.

Pour l'acide carbonique, en raison de sa faible solubilité, le point de départ a été le bicarbonate. La dernière acidité a encore été marquée par un minimum de l'abaissement du point de congélation indiquant l'existence du carbonate neutre en solution.

Le diagramme de résorcine et de la soude montre également l'existence de deux hydrogènes remplaçables.

Tétraacide. — Les mesures effectuées sur des solutions d'acide pyrophosphorique  $P^2\,O^7\,H^4$ , récemment préparées et conservées dans la glace, montrent que les minima correspondent ici encore aux sels neutres (K, Na, Am); les abaissements moléculaires de l'acide et de ses sels sont voisins de ceux de l'acide hypophosphorique et de ses sels ; ils viennent confirmer l'adoption de la formule  $P^2\,O^6\,H^4$  pour ce dernier acide.

Dans tous les cas que nous venons d'examiner la cryoscopie indique par un minimum la neutralisation complète par la potasse ou par la soude; elle se comporte donc comme un indicateur capable de déceler des acidités plus faibles que celles indiquées par le méthylorange et même par la phtaléine du phénol.

La cryoscopie n'est pas toutefois l'indicateur absolu de la dernière acidité; des acidités très faibles peuvent lui échapper. C'est ainsi que dans le cas de H<sup>2</sup>S neutralisé par la potasse elle n'indique que la première acidité, car entre KSH et KOH la variation du point de congélation est linéaire. Enfin, dans le cas du pyrogallol neutralisé par la soude (cryoscopie sous une couche de pétrole), elle n'indique que les deux premiers hydrogènes phénoliques. Tous les diagrammes obtenus sont formés par des portions de courbes à peu près rectilignes. Ce caractère disparaît dans le cas de l'acide borique qui nous offre un diagramme d'un second type.

Acide borique. — De la potasse au boraté monopotassique l'abaissement varie à peu près linéairement comme pour un acide monobasique, mais du borate mono à

<sup>(1)</sup> MIOLATI et MASCETI, Gazz. Ch. Ital. t. XXXI, 1901, p. 93.

l'acide nous observons une ligne de courbure très accentuée, l'abaissement observé est toujours notablement inférieur à celui calculé par la règle des mélanges. Tout se passe comme si un certain nombre de molécules d'acide borique se soudaient à des molécules de borate monopotassique pour donner en solution des molécules de sel condensé. Nous devons toutefois ajouter que cette ligne de courbure très accentuée ne présente pas de brisure correspondant à la composition d'un sel condensé, elle est au contraire remarquablement continue. Nous sommes conduit à considérer l'acide borique en solution comme un acide monobasique, ne contenant qu'un atome de bore dans sa formule et donnant des sels condensés qui subsistent partiellement en solution.

Saccharose. — On observe une ligne du même genre que la portion courbe précédente en étudiant les mélanges en toutes proportions d'une solution de sucre et d'une solution de soude; la courbure est ici due au sucrate de soude qui se forme d'une manière partielle en solution.

Acide arsénieux. — L'acide arsénieux offre un diagramme analogue à celui de l'acide borique, mais avec une courbure beaucoup moins accentuée, il se rapproche du premier type. L'acide se comporte en solution comme monobasique et ne contenant qu'un atome d'arsenic dans sa formule. L'analogie entre phosphorique et arsénique ne se poursuit donc pas entre phosphoreux et arsénieux, ce dernier se rapprochant surtout de l'acide borique.

J'ajouterai que l'on rencontre un troisième type de diagramme dans l'étude des acides chromique et periodique; cas où il ne s'agit plus d'un simple phénomène de neutralisation.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la métallographie des systèmes sélénium-antimoine.

Note de M. H. Pélabon, transmise par M. E. Bouty.

L'étude de la résistance électrique des mélanges d'antimoine et de sélénium (¹) ne m'a pas permis de mettre en évidence les trois sous-séléniures Sb Se, Sb Se et Sb Se4, signalés par M. Chrétien (²).

N'ayant pas réussi non plus à démontrer l'existence de ces composés par la détermination des forces électromotrices de dissolution, je me suis proposé de faire l'étude au microscope des mixtes : sélénium-antimoine.

L'examen des mélanges plus riches en sélénium que le composé Sb<sup>2</sup> Se<sup>n</sup> ne présente aucune difficulté. Des cristaux volumineux du séléniure apparaissent englobés dans une masse noire homogène de sélénium.

<sup>(1)</sup> PÉLABON, Comptes rendus, t. 152, 1911, p. 1302.

<sup>(2)</sup> CHRÉTIEN, Ibid., t. 142, 1906, p. 1339 et 1412.

Les mélanges qui renferment, au contraire, plus d'antimoine que le séléniure Sb<sup>2</sup> Se<sup>3</sup> peuvent être partagés en trois groupes :

1º La teneur en sélénium est comprise entre 16 atomes et 50 atomes de ce métalloïde pour 100 atomes du mélange.

L'étude de la solidification de ces mélanges nous a déjà montré qu'ils comprennent deux phases (¹). Celles-ci, ayant à peu près la même densité, n'arrivent pas toujours à se superposer. Nous avons réussi à les séparer assez nettement pour pouvoir les distinguer, rien qu'à l'aspect, en opérant de la manière suivante :

Le mélange préparé directement en chauffant les deux corps en tube scellé est amené à l'état liquide; on rend celui-ci homogène le plus possible par agitation, puis on le laisse solidifier.

Le solide obtenu est réduit en poudre très fine, puis introduit dans un nouveau tube en verre d'Iéna où l'on fait le vide. Après avoir fermé ce tube à la lampe, on le chauffe au rouge sombre; le mélange fond et l'on obtient ainsi deux liquides superposés. Le liquide supérieur présente une teinte grise plus foncée que celle du liquide inférieur.

En polissant le solide refroidi on peut, à l'aide du microscope de M. Le Chatelier, non seulement apercevoir les deux phases distinctes, mais encore leur ligne de séparation qui est très nette. On voit aussi aisément, dans les mêmes conditions, que des portions de la phase la moins dense se sont trouvées en suspension dans l'autre phase quand elles étaient toutes deux liquides. Ceci montre bien que les deux phases dont il s'agit ont à peu près même densité à l'état liquide.

A l'état solide, la phase la moins dense montre de longues aiguilles claires se détachant sur un fond gris. Avec un fort grossissement on distingue dans la plage grise des cristaux généralement groupés de manière à dessiner un V. Je désignerai par M le mixte correspondant.

La phase la plus dense, très riche en antimoine, montre dans les mêmes conditions des plages irrégulières grises qui ont même constitution que M et qui se détachent sur un fond plus clair.

2º La teneur en sélénium est inférieure à 16 atomes de ce métalloïde pour 100 atomes du mélange.

Le liquide ne constitue alors qu'une phase. L'examen métallographique montre encore des plages irrégulières grises du corps M, mais le nombre de ces taches diminue avec la teneur en sélénium.

<sup>(1)</sup> Pelabon, Comptes rendus, t, 142, 1906, p. 207, . . . . .

3º La teneur en selénium est supérieure à 50 atomes et inférieure à 60 atomes de ce métalloïde pour 100 atomes de mélange.

Concernant ces mélanges, nous avons pu faire les observations suivantes : au microscope, aucun des mixtes SbSe, Sb<sup>4</sup>Se<sup>5</sup> et Sb<sup>3</sup>Se<sup>4</sup> ne présente l'aspect d'un composé défini.

On observe dans ces mélanges solidifiés comme dans les mélanges intermédiaires la présence constante des deux mêmes constituants; des plages grises de teinte uniforme constituées par de volumineux cristaux du seléniure Sb<sup>2</sup>Se<sup>3</sup> sont nettement séparées de plages remplies de cristaux ayant absolument même caractère (forme de V) que ceux que l'on rencontre dans le mélange M.

Dans les mixtes très riches en sélénium et dont la composition se rapproche de celle du composé Sb<sup>2</sup>Se<sup>3</sup>, les plages à cristaux sont rares. Au contraire, si l'on atteint le mélange équiatomique on n'observe plus que des cristaux.

La Métallographie ne met nettement en évidence que le composé Sb<sup>2</sup>Se<sup>3</sup>.

Le mixte Sb + Se a une structure uniforme (cristaux réunis en V apparaissant en clair sur un fond sombre), il a une composition voisine de celle du mélange M. Il ne présente qu'un seul point de solidification identique au point de solidification finissante de tous les mélanges étudiés, il se comporte donc comme un eutectique.

Après avoir préparé directement les mélanges Sb<sup>4</sup> + Se<sup>5</sup> et Sb<sup>3</sup> + Se<sup>4</sup>, j'ai étudié avec soin le refroidissement de ces mixtes préalablement fondus. Le point de solidification commençante s'élève avec la teneur en sélénium, mais le point de solidification finissante, toujours le même, est identique à celui que l'on observe avec tous les mélanges contenant entre o et 60 atomes de sélénium pour 100 atomes du mélange.

En résumé, l'examen au microscope des mixtes sélénium-antimoine conduit aux mêmes conclusions que celles que nous avions tirées de la détermination des courbes de fusibilité; à savoir :

1° Que pour certaines proportions des deux constituants, le mélange liquide peut être formé de deux phases de densités très voisines;

2º Que le seul composé que l'on puisse obtenir par fusion directe des éléments est le séléniure Sb<sup>2</sup> Se<sup>3</sup>.

Par la réduction de ce séléniure dans l'hydrogène on peut, comme l'a C. R., 1911, 2° Semestre. (T. 153, N° 5.) montré M. Chrétien et comme nous l'avons constaté nous-même, obtenir des sous-séléniures magnifiquement cristallisés.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur les points indifférents. Note de M. Jouguer, présentée par M. L. Lecornu.

M. Saurel a publié, sur les points indifférents des systèmes chimiques, dans le *Journal of physical Chemistry* de 1902, une discussion qu'il me paraît possible de compléter par quelques résultats simples.

est compté pour deux composants s'il figure dans deux phases. Soit p le nombre de réactions chimiques distinctes dont le système est le siège. Je compte comme réactions non seulement celles qui se produisent au sein des phases, mais encore le passage d'une certaine quantité de matière d'une phase dans une autre (vaporisation, dissolution, etc.). Une réaction n'est d'ailleurs pas distincte de plusieurs autres, quand elle ne peut produire, dans la composition du système, que des modifications virtuelles qui pourraient être obtenues par le jeu de ces dernières. p est le degré de liberté du système et N-p=c le nombre des composants indépendants. Si  $\varphi$  est le nombre des phases, la variance v est  $c-\varphi+2$  (\*).

Soit  $r_{\alpha n}$  la concentration, dans la phase  $\alpha$ , du composant n. Il y a N concentrations r. La somme des concentrations relatives à une phase quelconque est égale à 1. De là, entre les r,  $\varphi$  relations de la forme

$$(1) r_{\alpha 1} + \ldots + r_{\alpha n} = 1.$$

La pression II, la température T, les concentrations r ne définissent pas un seul système, mais *une classe de systèmes*. Les conditions d'équilibre fournissent, entre ces variables, p équations que j'appellerai (E). Les équations (i) et (E) laissent arbitraires v des N+2 variables mentionnées.

Pour déterminer un système particulier, il faut se donner les masses  $P_i$ ,  $P_2$ , ...,  $P_c$  de c = N - p composants indépendants. Les masses des

<sup>(1)</sup> Pour ces définitions, voir une Note sur la loi des phases dans les Procès-Verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux (1904), en tenant compte de l'errata à la fin du Volume.

phases M, M2, ..., M2 sont alors données par c équations de la forme

(2) 
$$s_{c1}M_1 + s_{c2}M_2 + ... + s_{cp}M_{\varphi} = P_e$$
.

où les s sont des fonctions linéaires et homogènes des r, dont les coefficients dépendent des seules réactions chimiques. Nous supposerons la variance égale ou supérieure à 2. Les équations (2) sont donc en nombre égal ou supérieur à  $\varphi$ .

Les points indifférents sont obtenus en écrivant que tous les déterminants de degré  $\varphi$ , déduits du tableau des coefficients des M dans (2), sont nuls. Cela fait, entre les r,

$$c-\varphi+1=\varrho-1$$

équations que j'appellerai équations (F). Les équations (1), (E), (F), en nombre N+1 pour N+2 variables  $\Pi$ , T, r, ..., montrent que les points indifférents forment, pour la classe considérée, un continuum qui dépend d'une seule variable.

II. La question que nous voulons examiner ici est de savoir si ce continuum peut être parcouru par un même système, caractérisé par des valeurs données des P. Nous allons voir qu'on peut distinguer, à ce point de vue, deux espèces de points indifférents (4).

Première espèce : le degré de liberté p est égal à  $\tau$ . — Les  $N-p+\tau$  équations  $(\tau)$  et (F) ne contiennent que les N variables r. Quand  $p=\tau$ , elles les déterminent entièrement. La composition de tous les points indifférents est donc la même.

Pour savoir si un système donné  $(P_1, P_2, \ldots, P_c \text{ donnés})$  peut passer par un point indifférent, il faut résoudre les équations (2) par rapport à  $M_1$ ,  $M_2, \ldots, M_{\varphi}$ . Cela n'est possible, le déterminant principal étant de degré  $\varphi - 1$ , que si les P vérifient e - 1 relations de condition. Ces relations sont d'ailleurs indépendantes de T et de II et les mêmes pour tous les points indifférents. Donc :

- 1° Un système quelconque de la classe considérée ne peut pas passer par un point indifférent;
- 2º Un système qui passe par un point indifférent peut passer par tous les autres.

<sup>(1)</sup> M. Saurel a signalé ces deux catégories de points indifférents, mais il ne paraît pas avoir aperçu le critérium que nous donnons ici pour les distinguer.

Le continuum des points indifférents peut donc être parcouru par un même système et est, dès lors, entièrement assimilable à un système univariant. Tels sont les points indifférents observés dans la dissolution des hydrates salins.

Deuxième espèce :  $p > \tau$ . — Les équations  $(\tau)$  et (F) laissent  $p-\tau$  concentrations indéterminées. Mais, par les équations (E), ces  $p-\tau$  concentrations ne dépendent que d'une arbitraire.

Cherchons si un système donné peut passer par un point indifférent et, pour cela, résolvons les équations (2) en  $M_1, M_2, \ldots, M_{\tau}$ . Les  $\nu-1$  équations que les P doivent vérifier contiennent les concentrations, qui dépendent d'une seule arbitraire. Si  $\nu=2$ , on peut trouver, pour un système quelconque, un point indifférent par où passe le système. Mais si  $\nu>2$ , les P ne peuvent pas être quelconques et un système donné ne passe pas toujours par un point indifférent.

Dans les deux cas d'ailleurs  $(v \ge 2)$ , une fois les masses P choisies, et, s'il y a lieu, convenablement choisies, l'arbitraire dont dépendent les concentrations, et, par suite, le point indifférent par où passe le système, sont déterminés, sauf particularités dans la forme des équations (E). Un système donné ne peut donc, en général, parcourir le continuum des points indifférents. Ce continuum n'est donc pas entièrement assimilable à un système univariant. Tels sont les points indifférents fournis par la distillation des mélanges de deux liquides.

III. Il est facile de voir, par l'équation de M. Planck, que la formule de Clapeyron et les théorèmes de Gibbs et Konovalow s'appliquent aux deux espèces de points indifférents. Il en est de même des résultats suivants:

Les points indifférents sont des états d'équilibre où, la pression et la température étant données, la masse des phases d'un système n'est pas déterminée. On peut rechercher de même les états d'équilibre pour lesquels la masse des phases est indéterminée, quand le volume et la température sont donnés ou quand, la pression étant donnée, le système est enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur. On trouve que ces états sont des points isolés du continuum des points indifférents. Un état qui est ainsi indifférent dans une enceinte imperméable à la chaleur est tel que la pression y est plus petite ou plus grande qu'en tout état d'équilibre voisin (¹).

<sup>(1)</sup> Sur la rupture et le déplacement de l'équilibre (Comptes rendus, 10 novembre 1902).

Un état qui est indifférent dans un volume donné est tel que la température y est plus grande ou plus petite qu'en tout état d'équilibre voisin.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur le cyclohexanol et sur la cyclohexanone. Note de MM. F. Bodroux et F. Taboury, présentée par M. Troost.

Quand on fait tomber, goutte à goutte, du cyclohexanol dans un grand excès de brome renfermant en dissolution 1 pour 100 d'aluminium, une réaction énergique, accompagnée d'un abondant dégagement d'acide bromhydrique, se produit. Au bout de 6 heures, l'excès de brome ayant été évaporé dans un courant d'air, on obtient un liquide visqueux. Celui-ci, soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau, passe incolore et laisse comme résidu une petite quantité de benzêne hexabromé.

Ce liquide est un mélange; il distille sous pression réduite sans décomposition, mais il ne présente pas de point d'ébullition fixe. Le brome contenant 1 pour 100 d'aluminium, l'attaque assez énergiquement. En opérant dans les mêmes conditions que précédemment, la bromuration le transforme en une masse pâteuse : après lavage à l'éther, il reste une substance solide blanche, qui cristallise dans le toluène en aiguilles brillantes, fusibles à 315°. Cette substance est le benzêne hexabromé C°Br°.

Les résultats obtenus sont les mêmes, quelles que soient la quantité de cyclohexanol employé (5<sup>g</sup> et 10<sup>g</sup> pour 100<sup>g</sup> de brome) et la durée de l'opération (6 et 12 heures).

De même que le cyclohexanol, la cyclohexanone est énergiquement attaquée par le brome renfermant en dissolution 1 pour 100 d'aluminium. Le produit de la réaction est une substance blanche solide. Celle-ci se dissout presque totalement dans l'acide bouillant, qui, par refroidissement, laisse déposer en grande quantité des prismes incolores, fusibles à 117° en se décomposant légèrement.

Ce corps est un dérivé tétrabromé de la cyclohexanone. Maintenu pendant quelque temps entre 120° et 125°, il se décompose avec dégagement de brome et d'acide bromhydrique et se transforme en un liquide dense, insoluble dans l'eau, possédant l'odeur et les propriétés des dérivés bromés du phénol ordinaire, dont nous poursuivons actuellement l'étude.

La tétrabromocyclohexanone n'est pas la seule substance qui se forme

dans la bromuration. Il y a, en très petite quantité, production de composés insolubles dans l'alcool, fusibles à température élevée, qu'il nous a été impossible d'obtenir à l'état pur, et aussi d'un liquide huileux. Celui-ci est d'autant plus abondant et le rendement en tétrabromocyclohexanone d'autant plus faible, que la durée de la bromuration est plus longue. Il y a intérêt, lorsqu'on veut obtenir ce dernier corps, à évaporer l'excès de brome un quart d'heure après l'introduction de la cyclohexanone dans l'halogène.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action des aldéhydes anisique et pipéronylique sur le dérivé sodé du cyanure de benzyle. Note de M. F. Bodroux, présentée par M. Troost.

Les aldéhydes anisique et pipéronylique réagissent énergiquement sur le dérivé sodé du cyanure de benzyle. Il y a, dans chaque cas, formation d'un nitrile non saturé:

$$R - CHO + C^6H^5 - CHNa - CN = R - CH = C - CN + NaOH.$$

Mais, en même temps, par suite d'une réaction secondaire, une partie de l'aldéhyde employé est transformée en l'acide correspondant.

L'aldéhyde anisique fournit, avec un rendement de 50 pour 100, le nitrile a-phényl-paraméthoxycinnamique

$$CH^3 - O - C^6H^6 - CH = C - CN,$$

$$C^6H^5$$

aiguilles blanches, fusibles à 93°.

L'aldéhyde pipéronylique fournit, avec un rendement de 71 pour 100, le nitrile α-phényl-3-4-métylènedioxycinnamique

$$CH^{2} \underbrace{\bigcirc_{O}}_{C^{6}H^{3}} - CH = \underbrace{C - CN}_{C^{6}H^{5}}.$$

Ces deux composés, que MM. Frost (Ann. Lieb., t. 250, p. 159), Walther et Wetzlich (J. pr., 2° série, t. 61, p. 190) ont antérieurement préparés par une autre méthode, s'hydrolysent lorsqu'on les chauffe pendant quelques heures avec une solution concentrée de soude dans l'alcool amylique.

On obtient ainsi:

L'acide a-phényl-para-méthoxycinnamique

$$CH^{b} - O - C^{b}H^{b} - CH = C - COOH,$$
 $C^{b}H^{b}$ 

aiguilles blanches, fusibles à 188°.

L'acide a-phényl-3.4-méthylènedioxycinnamique

$$CH^{2} \stackrel{O}{\underset{C}{\bigcirc}} C^{6}H^{3} - CH = C - COOH,$$

aiguilles blanches, fusibles à 233°.

CHIMIE APPLIQUÉE A L'HYGIÈNE. — Action de l'eau de seltz sur le plomb, l'étain et l'antimoine. Causes d'intoxication par altération chimique. Note de M. A. Barillé, présentée par M. Laveran.

Les expériences originales que nous venons d'entreprendre ont pour but d'indiquer l'action exercée par l'eau de seltz sur le plomb, l'étain et l'antimoine, métaux qui entrent dans la composition des armatures dites têtes de siphon.

Dans le Tableau qui suit figurent nos résultats déduits de l'analyse chimique.

	Métal dissous par litre d'eau de seltz.			
Lames métalliques mises en expérience pendant 6 mois.	Acide stannique.	Sulfate de plomb.	Observations.	
Plomb pur	g »	o,0625	D'après Moissan, on doit considérer comme	
Étain pur	0,0125	.))	dangereuse une eau de	
Têtes de siphon laminées Étain: 77,52 Contenant pour 100.		» 0,0905	seltz contenant og, 002 de plomb par litre. D'après Meillère, les sels d'étain dans l'eau	
Têtes de siphon / Étain : 58,76	0,0308	))	de seltz peuvent être	
laminées contenant pour 100. Plomb: 40,10	» ·	0,110	toxiques.  Pournous, toute eau	
Étain vendu pour étamage et renfermant 0,519 pour 100 de plomb		0,106	de seltz stannifère à saveur métallique est nocive.	

En consultant ce Tableau, nous voyons tout d'abord qu'en dépit des

règlements de police qui, grâce aux instances récentes et justifiées de M. le professeur A. Gautier, limitent toujours à 10 pour 100 le taux légal du plomb, il circule à Paris, néanmoins, des siphons dont l'armature contient 40 pour 100 de plomb.

Nous voyons, en outre : 1° qu'une lame de plomb pur et d'étain pur abandonne à l'eau distillée de seltz une quantité de métal beaucoup plus faible qu'une lame constituée par un alliage de plomb et d'étain, par suite de l'absence de toute action électrolytique;

2° Les quantités de plomb et d'étain dissous deviennent sensiblement constantes au bout de six mois, quelle que soit la composition centésimale de l'alliage.

Nous devons admettre, pour expliquer ces anomalies apparentes, que la vitesse de diffusion du plomb dans le liquide carbonique est plus considérable pour les alliages riches en métal plombifère que pour ceux dont la teneur en plomb est plus faible. Mais si l'expérience dure un certain temps, ces stades d'enrichissement progressif cesseront d'être appréciés pour faire place à un état d'équilibre parfaitement déterminé, le même pour tous les alliages, quel que soit celui mis en expérience. Il en est de même pour l'étain.

Il ne faut pas en déduire que la quantité de plomb entrant dans la composition des poteries d'étain n'ait qu'une importance relative. Il faut en conclure qu'un étain au titre légal de 0,50 pour 100 de plomb est aussi dangereux, au point de vue de l'hygiène, qu'un étain allié à de très fortes proportions de plomb.

La tolérance concedée est donc encore trop élevée.

3º L'eau de seltz attaque plus fortement le plomb dans ses alliages que l'étain.

L'eau de seltz stannifère n'avait pas jusqu'ici attiré l'attention; elle nous semble également nocive, sa saveur désagréable attire l'attention. Il n'en est pas de même du plomb; rien n'avertit de sa présence, sa saveur étant presque nulle ou légèrement sucrée. Qui sait si les accidents toxiques consécutifs à l'ingestion quotidienne des boissons dites apéritives, ne survenant souvent qu'au bout de plusieurs mois, ne seraient pas dus partiellement à l'absorption continue de doses infinitésimales de plomb?

En Allemagne, les têtes de siphon doivent contenir au maximum 1 pour 100 de plomb ou être composées d'étain allié à 10 pour 100 d'antimoine.

Nous avons constaté que cet antimoine entrait également en dissolution dans l'eau de seltz. Au bout de deux mois l'antimoine a été précipité à

l'état de sulfure et dosé sous forme d'oxyde. Nous en avons trouvé par litre og, 157.

La dissolution de l'antimoine dans l'eau de seltz est favorisée également par une action électrolytique, transformant ce métal en sous-oxyde et autres combinaisons toxiques. Nous y avons trouvé, en même temps, du plomb et des traces d'arsenic provenant des impuretés de l'antimoine commercial.

Ces résultats non encore signalés ont leur importance.

Les fabricants d'eaux gazeuses devront garnir intégralement la partie métallique intérieure de l'appareil siphoïde, dans tout son trajet, soit d'un revêtement protecteur en verre ou en porcelaine fine, soit d'un vernis siliceux approprié, inattaquable et ne se fendillant pas à l'usage, le tube central traversant l'appareil étant en cristal. Ce dispositif devrait être réglementé et rendu obligatoire.

En résumé, quelle que soit la teneur en plomb métallique des garnitures des siphons d'eaux gazeuses et même réduite au titre légal admis pour les étamages, il peut se dissoudre à la longue une quantité à peu près constante de plomb et même d'étain.

Ces deux métaux ne peuvent exercer sur l'organisme qu'une influence morbide spécifique. Pour se prémunir contre de tels dangers, il ne faut consommer que des eaux gazeuses récemment fabriquées, ou mieux contenues dans des récipients à l'abri de tout contact métallique.

Dans les boîtes de conserves où, à la place de l'acide carbonique, nous avons en jeu des acides organiques, comme l'acide sarcolactique, autrement énergiques, il s'effectue, au contact du couple étain-plomb du ferblanc, avec complication possible de la présence du fer, des réactions chimiques d'un autre ordre, susceptibles d'occasionner, par un usage fréquent des intoxications alimentaires redoutables.

ANTHROPOLOGIE. — Etude de l'action sur le cerveau de la déformation annulaire du crâne des Gallo-Romains à l'aide des moulages intra-craniens. Note de M. MARCEL BAUDOUIN.

En 1905, j'ai découvert aux Chaumes, commune de Saint-Hilaire-de-Riez (Vendée), sur un ancien rivage atlantique (Golfe de Mont), au milieu d'une dune post-néolithique (Menhir enfoui sous le sable) et pré-romaine (Gisement archéologique situé à 50cm au-dessous de la surface de la dune), une

quinzaine de squelettes, correspondant à des inhumations, voulues, orientées, sans cercueil.

Au milieu des ossements, se trouvaient des bracelets, etc., et surtout des vases entiers : les uns en poterie samienne; les autres de forme si spéciale qu'ils ont pu être sûrement datés à cinquante ans près, date confirmée par M. J. Dechelette et représentant le me siècle après J.-C.

Or, en étudiant avec soin les neuf crânes entiers, bien conservés, de cette sépulture, j'ai constaté qu'ils présentaient tous, d'ailleurs à des degrés divers suivant l'âge et le sexe (comme d'ordinaire), la déformation annulaire, consécutive au port pendant l'enfance d'un appareil spécial, entourant le sommet de la tête, déformation que j'ai signalée déjà pour l'époque de la pierre polie en France et en Europe.

Il faut en conclure que les Gallo-Romains de Vendée (en réalité, ce n'étaient que des Gaulois romanisés), comme les Néolithiques, avaient aussi l'habitude de déformer le crâne de leurs enfants, comme on le faisait encore récemment en Poitou (Lunier, 1852).

L'un des crânes correspondant à un enfant très jeune (os très minces, foliacés), j'ai eu l'idée de mouler au plâtre la face interne de l'occipital et du pariétal, os sur lequel porte surtout la déformation. L'examen de ce moule interne est tout à fait suggestif.

J'ai constaté, en effet, qu'au niveau de la surface correspondant à l'empreinte cérébrale, il y avait des changements intéressants. Au niveau du sillon rétrofrontal transversal, correspondant à la ligne de striction, et un peu en arrière de lui, vers la voûte, il n'y avait pas la moindre trace de circonvolutions cérébrales. La surface est absolument lisse et plane.

Partout ailleurs, au contraire, ces circonvolutions sont très apparentes (frontal, pariétal postérieur, occipital), aussi nettes de l'ordinaire, comme l'a bien remarqué depuis longtemps Cruveilhier.

On prend donc là sur le fait l'action de l'appareil compresseur appliquant fortement sur la surface de l'encéphale l'os pariétal, encore presque mou (sinon tout à fait fibreux), et empèchant les circonvolutions, non pas de se développer au-dessous (cela n'est pas probable et, en tout cas, n'est pas connu), du moins d'imprimer leurs traces (impression digitale et éminences mamillaires), comme d'ordinaire, sur la face interne du pariétal.

Il y a par suite là un moyen d'étudier sur les cerveaux néolithiques, gaulois, etc., et même de l'époque historique, l'action de cette compression.

D'autre part, celle-ci peut être une cause d'erreur dans l'étude anato-

mique des circonvolutions cérébrales des hommes préhistoriques, effectuée à l'aide de moulages en plâtre de l'intérieur des crânes, étude à laquelle je me suis déjà livré pour l'époque de la pierre polie. Il importait donc de la signaler immédiatement.

Il est bien évident que cette cause d'erreur ne peut pas intervenir lors de l'application de cette méthode du moulage à l'étude du cerveau des animaux préhistoriques, étude qui m'a déjà fourni des résultats intéressants.

## PHYSIOLOGIE. — Venins et antivenins. Note de M. Maurice Arthus et M<sup>Re</sup> Boleslawa Stawska, présentée par M. A. Dastre.

La précision avec laquelle on peut analyser par les méthodes physiologiques les phénomènes des intoxications par venins de serpents permet de résoudre divers problèmes touchant aux propriétés générales des toxines et des antitoxines. Nous nous proposons d'en donner un exemple.

C.-J. Martin et Th. Cherry (Proc. roy. Soc., t. 63, p. 420, et t. 64, p. 971) ont rapporté des expériences desquelles il semble résulter que l'action exercée par une antitoxine sur une toxine in vitro s'accomplit lentement, progressivement, à la façon des réactions diastasiques. Injectant à des lapins des mélanges de venin d'Hoptocephalus curtus et de sérum antivenimeux (sérum anticobraïque de Calmette), chauffés à 68°, ils ont constaté que ces mélanges sont d'autant plus toxiques qu'on les a chauffés plus tôt après leur préparation, comme si la neutralisation de la toxine par l'antitoxine (arrêtée par le chauffage à 68°) se faisait pou à peu et demandait un temps assez long pour se parachever.

Nous ne rappelons ces expériences que pour mémoire, et parce qu'elles ont été le point de départ de celles dont nous rendons compte ci-dessous, car elles sont entachées d'un grave défaut. Le sérum anticobraïque n'exerce pas d'action neutralisante sur le venin d'Hoplocephalus curtus, comme l'a constaté Fr. Tidswell (Researches on australian venoms, 1906), comme nous l'avons vérifié nous-mêmes; les expériences de C.-J. Martin et Th. Cherry n'ont donc pas la signification qu'ils leur ont attribuée.

Nous avons fait des mélanges de venin de cobra et de sérum anticobraïque en proportions rigoureusement définies, choisies de telle façon que la neutralisation du
venin ne soit que partielle; nous les avons chaussés 30 minutes au bain-marie à 68°,
soit immédiatement après les avoir faits, soit 1 heure, soit 4 heures, soit 24 heures
plus tard, cos mélanges avant été conservés, entre temps, à la température de 15° à

20°, et nous les avons injectés (après chauffage à 68°) dans la veine auriculaire de lapins.

Les divers mélanges ont manifesté la même toxicité, qu'ils aient été chauffés de bonne heure ou tardivement, et les très faibles différences, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, que nous avons notées pour la vitesse d'évolution des accidents, relèvent incontestablement de légères différences de sensibilité des animaux à l'envenimation. Il ne semble donc pas que l'action neutralisante de l'antitoxine sur la toxine s'exerce progressivement, mais bien plutôt instantanément. Toutefois, cette première série d'expériences ne conduit pas à une réponse catégorique, car le chauffage à 68° ne détruisant l'antitoxine que progressivement et partiellement, on pourrait supposer que l'action continuant à s'exercer pendant le chauffage, des différences de toxicité existant au début de cette opération disparaissent pendant son accomplissement.

Le sérum anticobraïque neutralise toutes les actions toxiques du venin de cobra, accidents primaires (chute de pression, accélération respiratoire, retard de coagulation du sang, chez le lapin), curarisation, accidents tertiaires de dépression.

Or, parmi les accidents primaires, la chute de pression se produit presque aussitôt (le plus souvent une demi-minute) après l'injection intraveineuse, et elle est facilement reconnaissable sur la courbe de pression, alors même que la dose du venin injectée est faible (moins 1<sup>mg</sup>). Si donc l'on injecte dans les veines de lapins des mélanges de venin de cobra et de sérum antivenimeux (ce dernier en quantité suffisante pour neutraliser le venin), un temps variable après leur préparation, on pourra connaître exactement le moment où sera parachevée la neutralisation : il correspondra au moment où l'injection intraveineuse du mélange n'engendrera plus les accidents primaires et, en particulier, ne provoquera plus la chute primitive de pression. Or, ces accidents primaires ne se produisent plus, même avec les injections les plus précoces (par exemple, avec des injections faites moins de 5 secondes après leur préparation). Donc la neutralisation du venin par l'antivenin est instantanée.

On arrive à la même conclusion en expérimentant avec les venins de Lachesis lanceolatus et de Crotalus terrificus et avec les sérums correspondants.

Injectés dans les veines à dose suffisante (1<sup>mg</sup> pour un lapin de 2<sup>kg</sup>), ces deux venins produisent presque instantanément (quelques secondes) une coagulation intravasculaire massive, presque immédiatement mortelle (quelques minutes). Injecté à dose moindre (0<sup>mg</sup>,25 par exemple), le venin de Lachesis lanceolatius produit (moins de 30 secondes après l'injection) une chute brusque et notable de la pression artérielle. Or, l'injection de mélanges en proportions convenables de ces venins avec les sérums

antibothropique et anticrotalique (1) ne détermine ni les accidents de coagulation intravasculaire, ni la dépression, alors même que l'injection a été faite aussi rapidement que possible (souvent moins de 5 secondes) après le mélange. Donc, la neutralisation du venin par l'antivenin est instantanée.

Les venins de Lachesis lanceotalus et de Crotalus terrificus possèdent la propriété de faire coaguler in vitro des liqueurs fibrinogénées (sang de peptone de chien, plasmas oxalaté ou fluoré de cheval, solution chlorurée sodique de fibrinogène), et, pour des doses convenables de venin, en un temps très court (moins de 30 secondes). Or, l'addition de ces venins à l'une quelconque des liqueurs fibrinogénées ci-dessus désignées, préalablement mélangées avec du sérum antivenimeux correspondant au venin employé, ne provoque aucune coagulation. Donc, la neutralisation du venin par l'antivenin est instantanée.

La vitesse d'action de l'antivenin sur le venin ne rappelle donc pas les réactions diastasiques, mais bien plutôt les réactions chimiques, telles, par exemple, que la neutralisation d'un acide par une base.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Recherches sur la formation de l'acide nitreux dans la cellule végétale et animale. Note de M. Maze, présentée par M. E. Roux.

Les observations relatives à la production d'une fonction nitreuse par les microbes constituent une introduction indispensable à l'étude des sucs animaux et végétaux.

Des faits établis dans ma Note des Comptes rendus du 4 mai 1911, résulte la nécessité de se servir de sucs privés de microbes et de recourir à des matériaux pauvres en substances réductrices et exempts de nitrates.

Pour suivre la formation de l'acide nitreux dans les sucs végétaux, il convient de recourir aux trois procédés suivants :

1º Précipiter les sucs frais par l'addition d'un égal volume d'alcool à 95°; évaporer

<sup>(</sup>¹) Ces sérums nous ont été gracieusement adressés par le Dr V. Brazil, directeur de l'Institut sérothérapique de l'État de Saint-Paul (Brésil). Ils proviennent de chevaux auxquels on a injecté les venins de lachesis lanceolatus, de lachesis alternatus et de lachesis atrox (sérum antibothropique) ou le venin de crotalus terrificus (sérum anticrotalique).

le liquide filtré à 30°, sous pression réduite, de façon à chasser tout l'alcool, corps susceptible d'être oxydé par les sucs précipités; filtrer sur bougis Chamberland et conserver en récipients stériles au contact de l'air.

2º Précipiter par la chaleur à 100°; le coagulum se réunit au fond des tubes, le liquide éclair qui surnage donne la réaction de l'acide nitreux au bout de quelques jours, parce qu'un chaussage à 105° pendant 5 minutes n'annihile pas la propriété que possèdent les sucs végétaux de former de l'acide nitreux à l'air.

3° Filtrer simplement le suc frais sur bougie et conserver ces tubes stériles; la filtration, très pénible d'ailleurs, arrête en grande partie les substances colloïdales.

Si l'on se propose de préparer un grand volume de suc, il est nécessaire de recourir au premier procédé qui donne un liquide plus actif.

Parmi les végétaux à grosses semences, susceptibles d'être cultivés au laboratoire, j'ai accordé la préférence, après expérience acquise, au pois; les tiges de pois développées dans du sable de Fontainebleau, arrosé à l'eau distillée, se prêtent d'autant mieux à ces recherches qu'elles sont plus àgées. Les plantules exposées à l'obscurité fournissent un suc plus actif que celles qui ont été cultivées à la lumière du laboratoire. Le suc de plantules étiolées renferme de l'acide nitreux, surtout dans les dernières portions qui sont déjà claires. Il contient  $g^{mg}$ , 33 d'acide nitreux par litre 24 heures après la filtration.

Les sucs de plantules jeunes, riches en matières réductrices, donnent une réaction perceptible quelques heures après la filtration; la réaction augmente d'intensité pendant quelques jours, puis décroît, pour croître de nouveau pendant plusieurs semaines; le maximum, qui n'a jamais dépassé acouser plusieurs mois; la durée de conservation de la réaction est très longue; sa limite n'a pas été fixée.

En tenant compte de toutes ces indications, on peut préparer par distillation et concentration des sucs une solution de nitrite de sodium qui permet de baser la détermination de l'acide nitreux sur 2°m' à 3°m' de bioxyde d'azote, suivant le procédé de M. Müntz.

Quant au liquide distillé, il donne uniquement les réactions spécifiques de l'acide nitreux. On ne constate jamais la présence de l'acide nitrique dans les sucs.

Le suc de mucédinées filtré sur bougie donne, au bout de quelques jours, une réaction positive.

Pour montrer que les cellules animales vivantes jouissent de la même propriété, j'ai eu recours à un artifice qui m'a été suggéré par M. Müntz, très averti sur la question, par suite de la vérification qu'il a faite des résultats

de Bence Jones (1) il y a environ une vingtaine d'années (Communication verbale).

Les globules de sang de lapin recueillis aseptiquement sont séparés du plasma par centrifugation, lavés à trois reprises par de l'eau physiologique à 9<sup>g</sup> par litre de sel marin et répartis dans la même eau de façon à obtenir une émulsion de cinq à dix fois moins riche que celle du sang normal.

Dans ce milieu, les globules se conservent vivants pendant quelques jours; ils sont placés dans les mêmes conditions que les microbes dans l'eau distillée; si l'hémolyse n'est pas trop rapide, on peut caractériser le corps actif vis-à-vis des iodures en moins de 48 heures à la température ordinaire et en 3 à 4 jours à la température de 10°. La réaction n'est ni constante ni régulière; elle dépend d'un certain nombre de facteurs difficiles à préciser; elle disparaît dès que l'hémolyse est avancée.

Je n'ai pas cherché à caractériser l'acide nitreux dans l'eau physiologique où baignent les globules. On conçoit en effet que s'il s'en forme normalement dans les cellules animales, c'est du côté des urines qu'il faut se renseigner.

Déjà la littérature est très affirmative sur ce point. L'urine de l'homme renferme de l'acide nitreux. C'est Bence Jonès qui l'a découvert le premier. Le savant anglais le rattachait à une nitrification de l'urée ou de l'ammoniaque dans l'organisme, parce qu'il n'en trouvait que dans les urines des malades ou des individus bien portants, quelques heures après l'injection de petites quantités d'urée ou d'ammoniaque. Son procédé de distillation de l'extrait alcalinisé de l'urine, dissous en présence d'un excès d'acide, ne lui permettait pas de découvrir les petites doses qui existent dans les urines normales. Les physiologistes expliquent sa présence par la dénitrification dans l'urine des nitrates ingérés avec les légumes frais et éliminés par les reins; ils n'attribuent en conséquence aucune signification à l'acide nitreux.

J'ai vérifié la présence de l'acide nitreux dans les urines de l'homme sain de la facon suivante :

4 heures après le repas de midi, j'ai fait absorber à deux personnes, chacune 11 de bière légère fortement houblonnée.

Les premières portions émises ont été rejetées; 1 heure après on avait recueilli d'une part 850cm² d'urine, de l'autre 920cm²; ces urines renfermaient peu de matières extractives; évaporées en présence d'un léger excès de soude, elles donnaient la réaction des nitrites après avoir perdu les  $\frac{2}{3}$  de leur volume.

<sup>(1)</sup> Sur l'oxydation de l'ammoniaque dans le corps humain (Annales de Ch. et Phys., 1852, p. 176).

Les urines émises dans les conditions normales, évaporées jusqu'au ½ de leur volume, précipitées par l'alcool et le sous-acétate de plomb privé d'acide nitreux, concentrées à nouveau en milieu alcalin, donnent la réaction de l'acide nitreux.

Celles d'un tuberculeux au dernier degré, examinées à plusieurs reprises, ont toujours donné une réaction négative.

Il est vraisemblable que l'acide nitreux passe dans les urines lorsque sa production surpasse sa consommation, ce qui est l'indice d'une combustion modérée; son absence doit alors être considérée comme la conséquence d'un travail d'oxydation exagérée, déduction intéressante au point de vue clinique si elle se justifie.

Il résulte de tous ces faits que la production d'acide nitreux par la cellule vivante est une propriété générale. Quand je dis l'acide nitreux, j'énonce une conclusion qui dépasse la portée des résultats, car, je le répète, il est vraisemblable que l'acide nitreux existe dans la cellule à l'état de combinaison.

En rappelant ici que mes recherches sur la formation des acides organiques et, en particulier, de l'acide citrique, ont établi que la combustion respiratoire porte sur les matières protoplasmiques, il semble que l'on soit autorisé à définir cette combustion, une oxydation des matières albuminoïdes du protoplasme accomplie par une fonction nitreuse fixée vraisemblablement sur la molécule albuminoïde elle-même.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Influence de la réaction du milieu sur l'activité de la cellase. Nouveau caractère distinctif d'avec l'émulsine. Note de MM. Gabriel Bertrand et Arthur Compton, présentée par M. E. Roux.

En poursuivant l'étude de la diastase qui attaque le cellose, disaccharide engendré par l'hydrolyse partielle de la cellulose, nous avons été conduits à rechercher la réaction la plus favorable à l'action du nouvel agent diastasique. Nos expériences ont été réalisées avec une préparation extraite des amandes douces qui nous avait déjà servie dans une série de recherches antérieures (¹).

<sup>(1)</sup> GABRIEL BERTRAND et M. HOLDERER, Comptes rendus, t. 149, 1909, p. 1385, et t. 150, 1910, p. 230. — GABRIEL BERTRAND et A. COMPTON, Comptes rendus, t. 151, 1910, p. 402 et 1076; t. 152, 1911, p. 1518.

Cette préparation, dont la teneur en cendres était de 13,1 pour 100, donnait avec l'eau une solution alcaline à l'hélianthine et acide à la phtaléine du phénol.

Par titrage, sur  $50^{mg}$  dissous dans  $10^{cm^3}$  d'eau pure, nous avons trouvé qu'il fallait employer de  $5^{cm^3}$ , 5 à  $6^{cm^3}$  d'acide sulfurique  $\frac{N}{100}$  pour obtenir la neutralisation en

présence du premier indicateur et 3<sup>cm²</sup> de soude  $\frac{N}{100}$  pour obtenir la neutralisation en présence du second. La réaction naturelle de la solution diastasique correspondrait donc à peu près, suivant ce titrage, à celle d'une solution renfermant un mélange de deux parties de phosphate secondaire et d'une partie de phosphate primaire (de potassium ou de sodium), soit, d'après les données de Sörensen (¹), à une concentration en ions hydrogéne d'environ 10<sup>-7</sup>. Mais la présence des matières protéiques modifie la valeur du titrage. Nous avons trouvé, en fait, 10<sup>-6,3</sup>.

Ce point établi, nous avons effectué les expériences de la manière suivante :

Nous avons d'abord préparé une solution de cellase avec os, o so de préparation diastasique dans to<sup>cm²</sup> d'eau pure. Après une demi-heure de contact, à la température ordinaire, nous avons introduit cette solution, par portions de 1<sup>cm²</sup>, dans des tubes à essais contenant déjà os, o so de cellose exactement pesé, puis nous avons ajouté, soit 3<sup>cm²</sup> d'eau pure, soit 3<sup>cm²</sup> d'une solution contenant une quantité connue d'acide et d'alcali. Les tubes ainsi préparés ont été mis dans un bain-marie maintenu à +46°. Après 15 heures, l'action diastasique a été arrêtée en plongeant les tubes pendant 5 minutes dans l'eau bouillante, puis nous avons déterminé la proportion de cellose dédoublé en mesurant l'augmentation du pouvoir réducteur, la mesure étant faite, chaque fois, sur le contenu total d'un tube.

Les premières expériences nous ont tout de suite montré que la cellase fonctionne le mieux au voisinage de la réaction naturelle, presque neutre au tournesol, et qu'il suffit de lui ajouter de très petites proportions d'acide ou d'alcali pour paralyser son action hydrolysante sur le disaccharide.

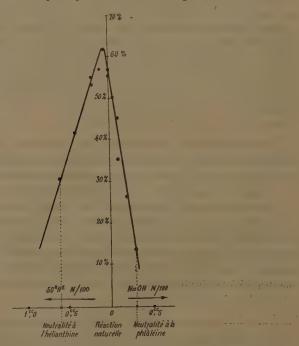
Afin de déterminer d'une manière plus exacte la réaction optimale, nous avons effectué deux séries d'expériences avec des quantités croissantes, mais très petites, d'acide ou d'alcali; nous avons ainsi produit des variations minimes de la réaction autour de la réaction naturelle, variations que nous avons étendues depuis la neutralité à l'hélianthine (la plus acide) jusqu'à la neutralité à la phtaléine (la plus basique). Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau ci-dessous:

<sup>(1)</sup> Compte rendu des travaux du Laboratoire de Carsberg, t. 8, 1909, p. 1 et 1910, p. 396.

C. R., 1911, 2° Semestre. (T. 153, N° 5.)

			, - C	lellose hydrolysé p. 100.			
Qu	antités d'acide ou d'alcali ajor	utées.		I.	II.		
o,6 d'acide sul	furique N (réaction neut	re à l'héliantl	hine)	30,8,,,	., ,· · · »,		
0,4 »		n		42,0	))		
0,2 · j. »	Carrier and the Carrier of	xx ← , ,	6 (30 m a)	55,3	53,7		
O, I »		»	4,4.4	>>	57,0		
0,05	Last Company	»		3)	62,0		
o,o (expérienc	e témoin; réaction nature	lle)		55,6	57,0		
	<u>N</u>	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		39 -	50,3		
0,1 »	***********			45,5	35,4		
0,2 »				26,3	»		
0,3 . ·»	(réaction neutre à la pl	ntaléine)		13,8	»		

En portant en abscisses les quantités des réactifs ajoutés, en ordonnées les pourcentages de cellose hydrolysé, on obtient la figure suivante



laquelle montre que la réaction du milieu la plus favorable à l'action de la

cellase est à peine plus acide que celle donnée par la simple dissolution de la préparation diastasique dans l'eau distillée. D'après nos mesures, cette réaction optimale correspond sensiblement, dans les conditions des expériences, à une teneur en ions hydrogène de 10-6.

Il est intéressant de remarquer que ces résultats établissent une nouvelle différence entre la cellase et les deux diastases : amygdalinase et amygdalase, habituellement confondues sous le nom d'émulsine, qui l'accompagnent dans la préparation extraite des amandes douces. Ces dernières diastases n'atteignent, en effet, leur maximum d'activité que dans un milieu nettement alcalin à la phtaléine du phénol.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur un ferment de l'amertume des vins, agent de déshydratation de la glycérine. Note de M. E. Voisenet, présentée par M. Armand Gautier.

Dans deux précèdentes Communications ('), j'ai mis en évidence la formation d'acrolèine dans la maladie de l'amertume des vins et j'ai montré que le ferment de Pasteur, cultivé en présence de la glycérine, donne naissance au produit de déshydratation de cet alcool.

Par quel mécanisme biochimique s'effectue cette transformation? Estelle directe ou s'accomplit-elle avec le concours d'une autre substance de formation intérimaire entre la glycérine et l'acroléine? Quelle est la fonction physiologique du bacille de l'amertume vis-à-vis de la glycérine?

Voici, en partie, le résultat de mes recherches :

Origine et isolement du bacille. — Tout d'abord, je me suis efforcé d'assurer dans mes cultures l'unité de la semence. Le ferment, issu d'un vin amer qui en offrait une végétation remarquable comme abondance, jeunesse et pureté, a été ensemencé dans le milieu de Laurent peptoné stérile, purifié par plusieurs passages dans ce liquide, puis isolé par des cultures sur plaques de gélatine; les colonies obtenues sont minuscules, parfois uniques, non liquéfiantes: leur ensemencement dans le milieu liquide précédent donne rapidement, à 30°, une culture abondante d'un bacille présentant les qualités suivantes: petits bâtonnets mesurant 1<sup>th</sup> de largeur sur 4<sup>th</sup> à 5<sup>th</sup> de longueur, généralement isolés, quelquefois accolés bout à bout, en ligne droite ou brisée, formant dans les cultures anciennes des filaments séparés ou parfois groupés en faisceaux ramifiés; bacille très mobile, prenant le Gram; aérobie facultatif, très facile à cultiver, avec température optima de développement vers 30°, s'accommodant de liquides

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 150, 1910, p. 1614, et t. 151, 1910, p. 518.

nutritifs mineraux, dans lesquels on dissout lamatière fermentescible, faisant fermenter divers sucres et alcools polyatomiques, notamment la glycerine, coagulant le lait, résistant à la dessiceation et à une chaleur sèche de 100°.

Influence des substances paralysantes. — Dans le milieu de Laurent peptoné et glyceriné à 10 pour 1000, la multiplication cellulaire et la fermentation sont arrêtées par les doses minima, par litre, des corps suivants : alcool 1005, crème de tartre 38,30; acides : tartrique 15, to, formique 05,40, acétique 15,20, butyrique 15, lactique 15,60, acrylique 15, io; soude 15,50; entin l'acroleine, toxique pour les organismes supérieurs, est naturellement très hostile à la vitalité du bacille qui, cependant, la produit et arrête son développement à la dose de 05,15 par litre ou 05,20 après accoutumance. Il est à remarquer qu'une quantité notable d'acroléine, 15 ou même plus par litre, n'est pas mortelle pour le ferment.

J'ai repris l'étude de la fermentation de la glycérine avec ce bacille ainsi purifié, en opérant l'ensemencement dans le milieu de Laurent peptoné et dans ce milieu exclusivement minéral. Je donnerai ici sculement quelques explications sur les variations de l'acroléine.

En milieu peptone, à nor, le reactif albumine acide chlorhy drique nitreux accuse la présence de l'acroléine un jour après l'ensemencement; l'aldéhyde croft jusqu'à un maximum de 10% environ par litre, reste stationnaire, puis diminue en même temps que l'activité cellulaire se trouve paralysée par les produits formés : à la fin de la fermentation, la recherche de l'acroleine par reaction directe sur le liquide est négative, mais on peut en retrouver des traces dans le premier fractionnement de distillation.

En milieu exclusivement minéral, en raison de l'activité bactérienne moindre, la réaction de l'acroléine n'est positive que plusieurs jours après l'ensemencement; ses variations sont analognes aux precedentes : toutefois, si sa production est ralentie dans ce milieu, elle se transforme aussi moins vite que dans le milieu poptoné, et le maximum en acroléine peut atteindre tô# par litre.

Ces relations de cause à effet permettent de supposer que les metamorphoses de l'acroleine ne sont pas uniquement d'ordre chimique, mais qu'elles dependent aussi de l'acte vital; prévisions que j'ai pu confirmer directement par d'autres essais.

Les expériences suivantes témoignent encore des mutations de l'acroléine et de l'action paralysante des àcides nés dans cette fermentation.

Dans des cultures peptonées, faiblement glycérinées à 1, 2, 3 pour 1000, à 20°, la fermentation s'arrête au bout de 3, 5, 2 jours, par insuffisance de matière fermentescible, et la reaction aeroléinique directe, d'abord positive, devient négative : si alors on réajoute de la glycerine, le liquide accuse, dès le lendemain, la presence de l'aldehyde : dans des enliures glycerinees à 10, à 15, à 10 pour 1000, le fermentation s'arrête au bout d'un temps variable, sous l'influence paralysante surtout des acides formes, bien qu'il reste un excès de glycerine, et la reaction aeroleinique directe, d'abord

positive, ne se produit plus; si alors on sature par du carbonate de chaux, la fermentation continue et la réaction peut être obtenue à nouveau,

Dans cette fermentation, l'acrolèine dérive directement de la glycérine, suivant son mode chimique usuel de formation par action des agents de déshydratation sur cet alcool. Dans aucun de mes essais, je n'ai trouvé dans mes cultures un corps qui pût servir de substance intérimaire : de plus, les produits habituels de fermentation de la glycérine, en particulier les acides : butyrique, lactique, succinique, le glycérose, la dioxyacétone ne donnent pas d'acrolèine quand on les introduit dans les cultures.

Enfin l'acroléine doit naître à l'état libre et non polymérisée.

Il suffit de distiller le liquide de culture on de l'évaporer dans le vide pour en dégager l'aldéhyde et percevoir son odeur caractéristique : à moins donc d'admettre la formation d'un polymère très instable. l'acroleine apparaît comme produit direct d'analyse et non comme résultant de la dissociation secondaire d'un produit de synthèse.

## Quel est le mécanisme biologique de cette transformation?

Tout d'abord, il paraît convenable d'ecarter l'hypothèse d'une déshydratation par réversibilité d'action d'une diastase hydratante qui construirait de la glycérine par fixation d'eau sur l'acroléine; car, en raison de l'instabilité de cette dernière substance, il ne peut se produire un état d'équilibre dans le système chimique, glycérine, eau, acroléine, condition nécessaire pour l'action réversible : plusieurs essais d'hydratation de l'acroléine par le ferment acclimaté ont été négatifs.

Cette transformation de la glycérine en acroléine, par voie de fermentation, serait donc le résultat d'une action déshydratante simple, non réversible.

On peut se demander si d'autres fermentations de la glycérine ne conduisent pas aussi à la formation de ce produit primordial de dégradation moléculaire. Sans anticiper sur ce sujet, je puis signaler le fait suivant : en ensemençant le milieu de Laurent peptoné ou non, glycériné et stérile, avec l'eau de Dijon, j'ai obtenu des cultures abondantes d'un bacille présentant les caractères morphologiques de celui décrit plus baut, avec formation d'acrolèine.

MÉDECINE. — Le diagnostic de la maladie du sommeil par l'examen des propriétés attachantes du sérum. Note (1) de MM. C. Levaditi et S. Mutternillen, présentée par M. E. Roux.

Nous avons montré, en juillet 1910 (²), que le sérum des animaux trypanosomiés et sacrifiés pendant la première crise, provoque in vitro l'attachement des trypanosomes correspondants sur les leucocytes. Plus tard [décembre 1910 (³)], nous avons insisté sur la possibilité d'établir le diagnostic de certaines trypanosomiases de par le simple examen du sérum, au point de vue de ses propriétés attachantes. Laveran et Thiroux (¹) ont contrôlé nos affirmations, ont étendu leurs investigations à un plus grand nombre de trypanosomiases et ont confirmé nos conclusions. Toutefois, les auteurs font quelques restrictions en ce qui concerne la spécificité absolue du phénomène de l'attachement. En effet, si dans les cas choisis par nous (sérum Nagana-Togo, Tryp. togolense, Tryp. Nagana et Tryp. dimorphon) et dans plusieurs autres, l'attachement n'a lieu que si l'on se sert de l'espèce de trypanosomes qui a servi à la préparation du sérum attachant; par contre, lorsqu'il s'agit du Nagana-Togo et du Tryp. Evansi, il y a action croisée.

Nous avons poursuivi nos recherches et nous avons constaté: 1º qu'en effet, la règle générale de la spécificité du phénomène de l'attachement souffre quelques exceptions. Le sérum préparé avec une espèce de trypanosomes donnée peut agir, quoique plus faiblement, sur une autre espèce plus ou moins voisine. Le fait s'explique, si l'on admet que la réaction de l'attachement est une réaction de groupe et que certaines espèces de trypanosomes possèdent, outre leur antigène particulier et spécifique, des groupements communs, pouvant donner naissance à des anticorps attachants non spécifiques. L'existence de ces groupements communs ressort, d'ailleurs, de nos recherches sur la réaction de Bordet et Gengou appliquée à l'étude des sérums anti-trypanosomiques (Zeitschr. für Immunitätsforschung, 1908) et des constatations plus récentes de A. Léger et Ringenbach (trypanolyse).

<sup>(1)</sup> Présentée dans la séance du 24 juillet 1911.

<sup>(2)</sup> LEVADITI et MUTTERMILCH, Comptes rendus de la Soc. de Biologie, t. LXVIII, 1910, p. 1079.

<sup>(3)</sup> LEVADITI et MUTTERMILCH, Ibid., t. LXIX, 1910, p. 635.

<sup>(\*)</sup> LAVERAN et THIROUX, Comptes rendus, t. 152, 1911, p. 487.

2º La réaction de l'attachement peut servir au diagnostic de la maladie du sommeil. Nous avons constaté, à ce propos, que le sérum des cobayes et des singes infectés par le Tryp. gambiense, et aussi le sérum des sujets humains atteints de la maladie du sommeil, attachent in vitro ce trypanosome aux leucocytes du cobaye.

Technique. — Le sérum est inactivé à 55°, pendant 30 minutes. Leucocytes de cobaye (injection d'aliment Mellin dans le péritoine), lavés, frais ou conservés pendant quelques jours à la glacière. Trypanosomes de rats injectés par voie péritonéale (sang défibriné) (¹). 10 à 15 gouttes de sérum, 2 gouttes de leucocytes et la quantité suffisante de sang trypanosomié.

- a. Le sérum d'un cobaye saigné 15 jours après l'infection et en pleine crise, a attaché fortement le *Tryp. gambiense*. Àucun attachement de ce trypanosome par le sérum anti-*Togolense*. Le sérum était actif à  $\frac{1}{20}$ .
- b. Deux rhesus (n° 63 et 68) ont été injectés le 26 mai 1911. Le 63 reçoit une injection de 606 le cinquième jour. Les trypanosomes disparaissent en 24 heures et le sérum, qui était inactif pendant l'infection, attache fortement le lendemain de l'injection. Le 68 fait sa crise le huitième jour; 24 heures après, apparition de propriétés attachantes. Quatre autres singes ont été mis à notre disposition par M. Mesnil. L'infection remontait à 46 jours, un an et huit mois, deux ans et cinq ans. Deux d'entre eux avaient été traités par l'atoxyl et le 606. Sauf l'animal dont la maladie remontait à cinq ans, tous les autres ont fourni un sérum fortement attachant. Le principe actif apparaît donc dans le sérum des singes aussitôt après la crise et peut persister pendant plus ou moins longtemps (deux ans au moins).
- c. Nous avons examiné le sérum de sept malades, grâce à l'obligeance de M. le Dr L. Martin ou des patients eux-mêmes. La maladie datait d'un an, un an et six mois, deux, trois et quatre ans; chez deux d'entre eux, il y avait prédominance des troubles nerveux et tous avaient été traités. Nous avons enregistré une réaction positive dans tous les cas, mais l'intensité de l'attachement a varié. Très forte chez trois sujets, elle fut moyenne ou faible chez les autres, sans que nous ayons pu établir quelque relation entre la durée ou la gravité de la maladie d'une part, et l'intensité de l'acco-

<sup>(1)</sup> Nous nous sommes servis d'un trypanosome humain mis obligeamment à notre disposition par M. Mesnil, et avec lequel il a effectué toutes ses recherches thérapeutiques.

lement d'autre part (°). A remarquer que le degré de cet accolement a été le plus faible chez deux malades infectés, l'un au Sénégal, l'autre au Soudan, et que notre trypanosome provenait du Congo. Il y aurait pent-être intérêt à se servir de la variété de trypanosome qui est propre au pays où l'infection a eu lieu.

Ajoutons que le sérum anti-gambiense (singe) a attaché faiblement le Nagana-Togo, et pas du tout le Caderas et le Dimorphon.

Étant donnée la simplicité de la technique, la méthode pourrait rendre de réels services pour le diagnostic de la maladie du sommeil. Le nombre de nos observations étant relativement restreint, seul l'examen d'un grand nombre de cas et à toutes les périodes de l'infection permettra d'apprécier à sa juste valeur notre procédé.

GEOLOGIE. — Sur un affaissement de l'Écoène inférieur au nord de Blaye, dans le pays de Cosnac (Charente-Inférieure.) Note de M. Julis Welsen, présentée par M. H. Douvillé.

Lorsqu'on remoute la rive droite de la Gironde, à partir de Royan, on suit les falaises formées de crétacé supérieur jusqu'à Mortagne; puis les alluvions modernes bordent l'estuaire jusqu'à Blaye, tandis que les coteaux s'écartent du fleuve depuis Mortagne par Saint-Thomas-de-Cônac, vers Saint-Bonnet et Saint-Ciers-la-Lande (aujourd'hui Saint-Ciers-sur-Gironde). La région est constituée, au Nord principalement, par la craie campanienne, puis la craie dordonienne jusqu'à Saint-Bonnet. On connaît, au sud de Saint-Ciers, le commencement des affleurements du calcaire de Blaye (Eocène moyen). Entre les deux affleurements calcaires, et souvent en superposition, on voit une grande formation argilo-sableux, dite des Sables de la Saintonge, surmontée de sables et cailloux roulés appartenant probablement à un terrain de transport d'âge pliocène.

Le contact du calcaire grossier de Blaye sur la craie nous échappe encore dans la Gironde, et en le cherchant, j'ai découvert un affleurement d'éocène inférieur, non porté sur la feuille géologique au sur la feuille géologique au sur de Lesparre.

Les coteaux de Cosnac (ou Cônac) sont élevés au-dessus de la plaine d'alluvions modernes de la Gironde; ils atteignent l'altitude 75, tandis que la région basse ne dépasse guère l'altitude 3. Ces cateaux ont été très déchi-

<sup>(1)</sup> Plusieurs sérums humains témoins se sont montrés inactifs.

quetés par l'érosion; on y voit de nombreux vallons et ravins qui permettent de relever des coupes; malheureusement les fossiles sont rares.

On voit successivement de bas en haut :

- 1º Craie dordonnienne dure à Orbitoides media et Ostrea vesicularis.
- 2º Sables très fins siliceux micacés, légèrement glauconieux; ils sont gris jaunâtre en profondeur et deviennent légèrement ocreux à la surface; ils sont finement stratifiés et leur épaisseur dépasse 10<sup>m</sup>. Ils renferment des grès à Nummulites planulatus et appartiennent à l'Éocène inférieur, étage yprésien. A la partie supérieure, ils montrent des croûtes ferrugineuses et des plaquettes ocreuses qui font le passage aux couches supérieures. On peut les étudier près du cimetière de Saint-Sorlin-de-Cônac, sur la route de Saint-Thomas au château du Roc, et en général sur toutes les routes qui abordent les cotéaux.

3° Sables rouges grossiers, quelquefois marbrés, quelquefois argileux, avec des graviers et des cailloux roulés de quartz blancs que je rapporte à la formation complexe dite des Sables de la Saintonge et du Périgord.

A la partie inférieure, les sables grossiers sont en concordance sur les sables fins yprésiens, et ils renferment souvent alors des poudingues ferrugineux à gros éléments, que les paysans appellent grison; on ne trouve pas de fossiles dans cette formation.

Sur la nouvelle route de Saint-Bonnet à Saint-Genis-de-Saintonge, une tranchée montre la craie dordonienne, puis les sables fins avec grès siliceux à *Nummulites*. Les échantillons représentent le couple de *N. planulatus* Lamarck, avec la petite forme A que M. Henri Douvillé a appelée *N. elegans auct.*, à Meschers en 1901; puis *N. subplanulatus* en 1906 (¹). (Ce dernier nom ne peut du reste être conservé, d'après ce qu'a bien voulu m'écrire l'auteur lui-même, ayant déjà été employé.)

L'affleurement occupe une région longue de 4<sup>km</sup> environ et large de 1<sup>km</sup> à 2<sup>km</sup>; dans son ensemble, il repose en apparence en stratification concordante sur le Crétacé; il représente actuellement la limite nord du bassin de Blaye et d'Aquitaine.

Je n'ai pu voir la superposition du calcaire grossier de Blaye sur les sables fins yprésiens; peut-être la partie inférieure des sables de la Saintonge représente le calcaire de Blaye.

J'ai essayé de suivre à l'Est, vers Mirambeau et Montendre, cette assise de sables fins, sans y réussir.

Les sables, dont je signale ici l'existence, sont probablement en relation avec les sables fins indiqués par Benoist à la partie inférieure du sondage de l'abattoir de Blaye. D'autres sables fins ont été trouvés dans divers

<sup>(1)</sup> Tous les échantillons que je cite ici ont été revus par M. Henri Douvillé.

sondages de l'Aquitaine, comme à Barbotan (Gers). En tous les cas, on ne connaît pas d'affleurement d'Yprésien jusqu'au sud des Landes, dans la Chalosse de Saint-Sever et de Montfort.

Les sables yprésiens de Cônac sont les mêmes que ceux de l'îlot de Meschers, près Royan, signalé en 1901 par M. Henri Douvillé; ils sont seulement moins altérés; c'est après avoir étudié la tranchée de la route de Meschers à la Conche des Nonnes que j'ai pu en reconnaître l'identité.

Un peu au nord-ouest de Royan, j'ai reconnu deux petits gisements de ces sables dans les calcaires dordoniens. Sur le côté sud de la couche de Pontaillac, il y a une toute petite poche de sables très fins micacés, devenus argileux et ocreux, avec Nummulites. Entre les couches de Gilet et de Saint-Sordolin, un trou fait pour les fondations d'un chalet Neptune, était rempli de ces sables argileux avec plusieurs N. planulatus silicifiés. Ces deux derniers points sont probablement remaniés en partie, mais, en tous les cas, ils montrent l'ancienne extension de l'Éocène inférieur dans cette région.

A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures et quart.

Ph. v. T

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 26 juin 1911.

Controverses transformistes, par Alfred Giard, avec 32 figures. Paris, C. Naud, 1904; 1 vol. in-8°,

ALFRED GIARD. OEuvres diverses, réunies et rééditées par les soins d'un groupe d'élèves et d'amis. 1: Biologie générale. Paris, Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 1911; 1 vol. în-8°.

Nouvelles Tables de Navigation, par Émile Guyou, Membre de l'Académie des

Sciences et du Bureau des Longitudes. Tome I : Réduction à l'Équateur, Tome II : Calcul de la hauteur et de l'azimut. Paris et Nancy, Berger-Levrault. 1911; 2 vol. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Nouvelles Tables trigonométriques fondamentales (logarithmes), par H. Andover. Paris, A. Hermann et fils, 1011, (Présenté par M. Darboux.)

Ministère du Commerce et de l'Industrie. Exposition universelle et internationale de Bruxelles, 1910. Section française: Arts chimiques et Pharmacie. Rapport, par M. TRILLAT. Paris, Comité français des Expositions à l'Étranger, 1911; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. A. Haller.)

Recherches sur les propriétés électriques des alliages d'aluminium, par M. WITOLD BRONIEWSKI, Paris, Gauthier-Villars, 1911; 1 vol. in-8°.

Determination of the altitude of aeroplanes, by ROBERT-W. WILSON; with two plates. (Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences; t. XLVII, n° 2, mai 1911.) Boston, Massachusetts; 1 fasc. in-8°.

Études anthropologiques: Les aborigènes de Formose, par R. Torii; 1er fascicule, avec 66 planches. (Journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo; t. XXVIII, art. 6, 23 décembre 1910.) Tokio; 1 vol. in-8°.

Reports from the Laboratory of the Royal College of Physicians, Edinburgh, edited by Sir John Batty Tuke and James Ritchir; t. X, XI. Édimbourg, Olivier et Boyd, 1911; 2 vol. in-8°.

Annales scientifiques de l'Université de Jassy; t. VII, fasc. 1, mai 1911. Jassy; t fasc. in-8°.

Bulletin de la Société roumaine des Sciences; 20° année, n° 1, janvier-février 1911. Bucarest; 1 vol. in-8°.

## OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 3 JUILLET 1911.

Institut de France. Académie des Sciences. Procès-verbaux des Séances de l'Académie, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835, publiés conformément à une décision de l'Académie par MM. les Secrétaires perpétuels; t. I, an IV-VII (1795-1799). Hendaye (Basses-Pyrénées), Imprimerie de l'Observatoire d'Abbadia, 1910; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Darboux.)

Les Académiciens au Pérou (1735-1744), par G. Perrier. (Extr. du Bulletin de la Société astronomique de France, mars-avril 1911.) Paris; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Comité international des Poids et Mesures. Procès-verbaux des séances; 2° série, t. VI, session de 1911. Paris, Gauthier-Villars; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Darboux.)

Carte des gisements de coquilles comestibles de la partie de la côte de la Manche comprise entre le Havre de Saint-Germain, l'Anse de Vauville et Saint-Vaast, dressée par M. L. Joubin; la Carte représente l'état des gisements en novembre 1910. Paris, imp. Erhard frères; 2 feuilles in-plano. (Présenté par S. A. S. le Prince de Monaco.)

Anwendung künstlicher Düngemittel, von Paul Wagner; fünfte, veränderte und erweiterte Auflage. Berlin, Paul Parey, 1911; 1 vol. in-12. (Hommage de l'auteur.) Wiesendüngung, von Paul Wagner. Berlin, Paul Parey, 1910; 1 fasc. in-8°.

Versuche über Wiesendüngung, von PAUL WAGNER. Berlin, 1909; 1 fasc. in-80.

Nouvelles recherches sur le potentiel de décharge dans le champ magnétique, par Augusto Righi. (Extr. de Le Radium, t. VIII, mars 1911.) Paris, Masson; 1 fasc. in-4°.

Nuove ricerche sul potenzial di scarica nel campo magnetico: Memoria del Prof. Augusto Righi, letta alla R. Accademia delle Scienze dell' Istituto di Bologna nell' adunanza ordinaria del 26 marzo 1911; con 14 figure. Bologne, 1911; 1 fasc. in-4°.

L'Opera classica di Guglielmo Kœrner, pubblicazioni raccolte ed ordinate in occasione del 50° anniversario della sua laurea. Milan, 1910; 1 vol. in-8°.

Die Stellung der Physik und Naturphilosophie zur Weltätherfrage, von H. Rupolph. Berlin, 1911; 1 fasc. in-8°.

Handbook for ironfounders, issued by the Frodair iron and steel Company. Londres, s. d.; 1 vol. in-12.

Seiches in some lakes of Japan, by S. NAKAMURA and K. Honda. (Journal of Science, Imperial University of Tokio: t. XXVIII, fasc. 5, mars 1911.)

Chrysotile-asbestos, its occurence, exploitation milling and uses, by FRITZ CIRKEL; second edition. Ottawa, 1910; 1 vol. in-8.

Studies of mexican and central american plants; no 7, by J.-N. Rose. (Contributions from the United States national Herbarium; t. XIII, 9° partie.) Washington, 1911; 1 fasc. in-8°.